

- Suyver, Dr. J. F., N. 2
 Voorburgwal 137, Amsterdam (durch C. A. Lobry
 de Bruyn und H. W. Bakhuis-
 Sluiter, C.H., Cand.chem., Oosterpark 50, Boezeboom);
- Stirner, Georg, Kgl. Reallehrer, Schweinfurt a/M. (durch
 A. Eibner und H. Hofer);
- Spohr, Joh. Theod., Ing. Chem., Theaterboulevard 9 I, Riga
 (durch P. Walden und P. Jacobson);
- Grignard, Dr. Victor, Chef des travaux à l'Institut chi-
 mique, Lyon (durch M. Cérésolle und G. Leser).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

833. Walcott, C. D., Twenty-first Annual Report of the United States
 Geological Survey to the Secretary of the Interior. Part 2, 3 und
 4. Washington 1900—1901.
1634. Kraemer, H., Weltall und Menschheit, II. Lieferung, Berlin 1902.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und ver-
 wandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und
 H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer. Für 1894. Heft 4,
 Braunschweig 1902.

Der Vorsitzende:
 E. Fischer.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

280. M. Busch und Th. Ulmer: Ueber die Producte der Einwirkung von Hydrazin auf Thioharnstoffe. II.

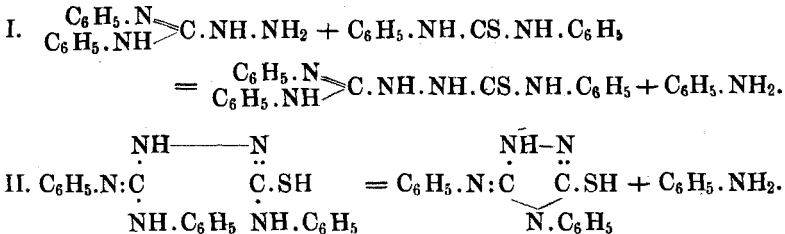
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 28. April 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

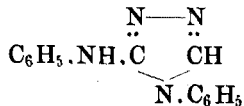
In der früheren Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand wurde ge-
 zeigt, dass die Reaction zwischen Hydrazin und Thiocarbanilid ent-
 weder zu 4-Phenylthiosemicarbazid oder — bei Gegenwart von
 Aetzkalkali — zu Aminodiphenylguanidin führt; als Nebenpro-
 ducte entstanden unter der letztgenannten Bedingung Diphenylharn-
 stoff, eine schön krystallisirende, schwefelhaltige Säure, sowie in mini-
 maler Menge eine schwefelfreie Base vom Schmp. 232°²⁾. Die gele-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1058 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 32, 2876 [1899].

gentlich des weiteren Studiums der Amidoguanidine wieder aufgenommenen Versuche haben uns nun die geeigneten Wege zur Gewinnung der beiden Verbindungen gewiesen und gleichzeitig Aufklärung über deren Constitution gebracht. Die bei der Darstellung des Aminodiphenylguanidins nur in geringen Mengen auftretende schwefelhaltige Säure wird zum Hauptproduct der Reaction zwischen Hydrazin und Thiocarbanilid, wenn man den Zusatz von Aetzkali entsprechend reducirt. Einblick in den Verlauf dieses Processes bot sich uns, als wir fanden, dass die Säure ziemlich glatt bei der Einwirkung von Aminodiphenylguanidin auf Thiocarbanilid entsteht. Die Reaction erfolgte unter Abspaltung von Anilin; da ausserdem die Verbindung sich ihrer chemischen Natur nach als ein Mercaptan erweist, so muss die Synthese aus dem Aminoguanidin und Thiocarbanilid in folgenden beiden Phasen sich vollziehen:



Das Zwischenproduct dieser Reaction, das sich also analog dem 4-Phenylthiosemicarbazid (aus Hydrazin und Thiocarbanilid) bildet, war aber schon von Busch und Bauer¹⁾ aus Aminodiphenylguanidin und Phenylsenföl dargestellt worden; entsprach unsere Auffassung dem wirklichen Verlauf des Processes, so musste sich die Mercaptoverbindung auch aus diesem Thioharnstoff durch Abspaltung von Anilin gewinnen lassen. Dies ist thatsächlich der Fall und auf diese Weise die Constitution der in Frage stehenden Säure als Phenyl-Aniltriazolonthiol sichergestellt. Ueberdies konnten wir das Mercaptan durch Entschwefelung in das nach Busch und Bauer (l. c.) aus Aminodiphenylguanidin und Ameisensäure resultirende 4-Phenyl-5-anilidotriazol,

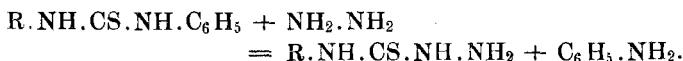


überführen.

Die eingangs erwähnte hochschmelzende Base erwies sich als Triphenylguanazol, ein Umwandlungsproduct des Aminodiphenyl-

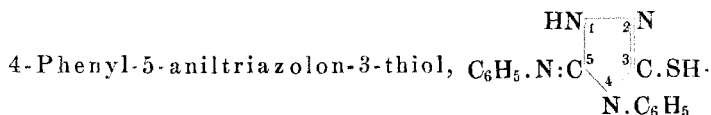
¹⁾ Diese Berichte 33, 1062 [1900].

guanidins (vergl. die nachfolgende Abhandlung). — Findet die Einwirkung von Hydrazin auf Thiocarbanilid in Alkohol ohne Alkali statt, so resultirt analog der schon von Curtius und seinen Schülern¹⁾ beim Harnstoff und Diphenylharnstoff festgestellten Reaction 4-Phenylthiosemicarbazid; die Reaction lässt sich allgemein auf Diarylthioharnstoffe, nicht aber auf gemischt aliphatisch-aromatische Thioharnstoffe übertragen. Bei diesen Versuchen liess sich feststellen, dass Diarylthioharnstoffe, die neben Phenyl substituirtes Phenyl oder Naphthyl tragen, stets unter Abspaltung von Anilin, also folgendermaassen zerlegt werden:



Diese Beobachtung hat auch insofern praktisches Interesse, als man bei der Darstellung von 4-Arylthiosemicarbaziden nicht mehr auf das betreffende Arylsenföf angewiesen ist, sondern unter Verwendung des käuflichen Phenylsenföfs den gemischten Thioharnstoff leicht bereiten und diesen dann mit Hydrazinhydrat in Reaction bringen kann.

Experimentelles.



10 g Thiocarbanilid wurden mit 14 g der 50-procentigen Lösung von Hydrazinhydrat und 4 g Aetzkali unter Zugabe von ca. 25 cm Alkohol 4 Stunden lang im Rohr auf 130—135° erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit lässt auf Zusatz von Wasser das in geringer Menge entstandene Aminodiphenylguanidin bezw. dessen Additionsproduct mit Anilin fallen. Wird das Filtrat hinlänglich eingedampft, so scheidet sich das schön krystallisirende Kaliumsalz obigen Mercaptans ab; wir verfahren in der Weise, dass wir aus dem Filtrat nach dem Verjagen des Alkohols gleich das Mercaptan durch Ansäuern fällten und das krystallinisch abgeschiedene Product durch Aufnehmen in verdünntem Ammoniak und Fällung mit Säure reinigten. Aus der heissen, alkoholischen Lösung setzen sich beim Erkalten schöne, zu Büscheln vereinigte, farblose Prismen ab, deren Schmelzpunkt bei 206° liegt. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Die Ausbeute beträgt ca. 30 pCt. vom angewandten Thiocarbanilid.

¹⁾ Curtius und Heidenreich, Journ. für prakt. Chem. 52, 454 [1895].

Curtius und Burkhardt, Journ. für prakt. Chem. 58, 212 [1898].

0.1303 g Sbst.: 0.3027 g CO₂, 0.062 g H₂O. — 0.1878 g Sbst.: 35 ccm N (22.5°, 732 mm). — 0.185 g Sbst.: 33.8 ccm N (21°, 742 mm). — 0.2618 g Sbst.: 0.2258 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂N₄S. Ber. C 62.70, H 4.47, N 20.89, S 11.94.
Gef. » 63.36, » 5.20, » 20.26, 20.27, » 11.84.

Darstellung des Triazolonthiols aus Aminodiphenylguanidin und Thiocarbanilid. 5 g Aminodiphenylguanidin wurden mit der gleichen Menge Thiocarbanilid und 1.5 g Aetzkali, gelöst in ca. 25 ccm Alkohol, im Rohr 4 Stunden auf 130—135° erhitzt und das entstandene Mercaptan in der oben angegebenen Weise aus der Reactionsflüssigkeit isolirt. Ausbeute 60 pCt. vom angewandten Thiocarbanilid.

Darstellung aus Aminodiphenylguanidin und Phenylsenföf. Die Agentien vereinigen sich zu dem von Busch und Bauer l. c. beschriebenen Thiosemicarbazid; wird dieses mit verdünnter Natronlauge bis zum Sieden erhitzt, so erfolgt Lösung, während Anilingeruch bemerkbar wird und geringe Mengen eines zähflüssigen Productes wieder ausgeschieden werden. Die filtrirte Flüssigkeit liefert beim Ansäuern das Triazolonthiol als weisse Krystallmasse.

Kaliumsalz: Wird das Phenylaniltriazolonthiol in verdünnter Kalilauge gelöst und tropfenweise concentrirte Lauge hinzugefügt, so scheidet sich das Kaliummercaptid in glänzenden, farblosen Blättern aus, die bei 125—126° unter Blasenwerfen schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus der Lösung des Kaliumsalzes wird durch Kupfersulfat ein blauer, durch Sublimat ein weisser, durch Silbernitrat ein gelblicher Niederschlag gefällt.

Das Salz liefert mit Jodmethyl in verdünnt-alkoholischer Lösung beim schwachen Erwärmen den Methyläther, C₁₄H₁₁N₄.SCH₃, der in farblosen, langen Nadeln auskrystallisirt; er schmilzt bei 226—227° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das zugehörige Mercaptan. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter, beim Erwärmen mit purpurrother Farbe.

0.1319 g Sbst.: 23.5 ccm N (22.5°, 736 mm).

C₁₅H₁₄N₄S. Ber. N 19.85. Gef. N 19.47.

Der Aethyläther krystallisirt ebenfalls in farblosen, langen Nadeln, die bei 214—215° schmelzen. — Die Thioäther besitzen sauren Charakter, sie werden von verdünnter Salzsäure leicht aufgenommen und durch Ammoniak aus der Lösung unverändert abgeschieden.

Phenyl-Aniltriazolondisulfid: Giebt man zur alkoholischen Lösung der Mercaptoverbindung Wasserstoffsperoxyd-Lösung, so scheidet sich — namentlich bei gelindem Erwärmen — das Disulfid

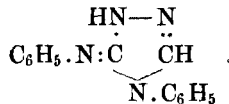
bald als gelbes Product ab; es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadelchen, die bei 209—210° schmelzen. Ebenso gut kann man das Disulfid aus dem Kaliummercaptopid erhalten, indem man zur alkoholischen Lösung desselben solange Jodlösung fügt als noch Entfärbung stattfindet.

0.1981 g Subst.: 0.4366 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₂₃H₂₂N₃S₂. Ber. C 62.92, H 4.12.

Gef. » 62.97, » 4.39.

Wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit etwas Soda und der für 3 Moleküle berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd in 3-procentiger Lösung versetzt, so tritt sofort eine bläuliche Trübung ein. Nach ca. zweistündigem Stehen wurde die Flüssigkeit angesäuert und das ausfallende, unverändert gebliebene Mercaptan entfernt. Aus der nun wieder alkalisch gemachten Flüssigkeit erhielten wir winzige Nadelchen, die schwefelfrei waren, bei 214° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem von Busch und Bauer l. c. auf anderem Wege gewonnenen 4-Phenyl-5-aniltriaazon,



Phenylparatolythioharnstoff und Hydrazinhydrat.

5 g Phenyltolylthioharnstoff wurden mit ca. 50 ccm Alkohol und der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat (in 50-procentiger wässriger Lösung) 4 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. Die Reactionsflüssigkeit lieferte nach dem Erkalten auf Zusatz von Wasser eine farblose Krystallmasse, die aus Benzol-Lösung in silberglänzenden Blättern ausfiel. Schmp. 134—135°. In den gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von Gasolin, ziemlich leicht löslich. Die Substanz stellt das bisher noch nicht bekannte 4-Paratolythiosemicarbazid, C₇H₇.NH.CS.NH.NH₂, dar.

0.1097 g Subst.: 23.1 ccm N (15°, 718 mm).

C₈H₁₁N₃S. Ber. N 23.2. Gef. N 23.21.

Im Folgenden seien kurz die Eigenschaften einiger 4-Arylthiosemicarbazide angegeben, die wir analog vorstehendem Tolylderivat gewonnen haben.

4-Paraanisyl-thiosemicarbazid, NH₂.NH.CS.NH.C₆H₄.OCH₃, aus Phenylanisylthioharnstoff und Hydrazinhydrat durch 8-stündiges Kochen in Alkohol. Grosse glänzende Blätter, die schwach rosa gefärbt erscheinen und bei 144° schmelzen. In den gewöhnlichen Solventien, mit Ausnahme von Gasolin, ziemlich leicht löslich.

0.2326 g Sbst.: 44.2 ccm N (16°, 735 mm).

$C_8H_{11}ON_3S$. Ber. N 21.32. Gef. N 21.41.

4-Parachlorphenyl-thiosemicarbazid, $NH_2.NH.CS.NH.C_6H_4Cl$, aus Chlordiphenylthioharnstoff und Hydrazinhydrat. Glänzende Blättchen. Schmp. 180°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Aether und Gasolin.

0.1487 g Sbst.: 27.1 ccm N (16°, 742 mm).

$C_7H_8N_3S Cl$. Ber. N 20.85. Gef. N 20.74.

4- α -Naphthyl-thiosemicarbazid, $NH_2.NH.CS.NH.C_{10}H_7$, aus Phenyl- α -naphthylthioharnstoff und Hydrazinhydrat durch 8-stündiges Kochen in Alkohol. Aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Benzol in silberglänzenden Blättchen, die bei 138—139° schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, sehr schwer in Gasolin. Die Ausbeute kommt der theoretisch berechneten nahe.

0.163 g Sbst.: 27.9 ccm N (16°, 732 mm).

$C_{11}H_{11}N_3S$. Ber. N 19.35. Gef. N 19.21.

Auf Aethylphenylthioharnstoff scheint Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung nicht einzuwirken; selbst bei längerem Erhitzen im Rohr auf 100° wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurück-erhalten.

Schliesslich haben wir noch die Synthese von Aminoguanidinen aus Diarylthioharnstoffen und Hydrazinhydrat bei Gegenwart von alkoholischem Kali auch bei anderen Thioharnstoffen zu verwirklichen gesucht, die Reaction scheint jedoch auf die erstgenannten Harnstoffe beschränkt zu sein.

Dibenzylthioharnstoff (5 g) und Hydrazinhydrat (6 g der 50-procentigen Lösung) wurden mit 3 g Aetzkali 4 Stdn. im Rohr auf 130—135° erhitzt, nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, dass bei 110—115° noch keine Einwirkung erfolgt. Beim Oeffnen des Rohres machte sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, auf Zusatz von Wasser wurde aus der Flüssigkeit unveränderter Dibenzylthioharnstoff abgeschieden, während aus dem Filtrat durch concentrirte Kalilauge ein Oel ausgefällt wurde, das sich als Benzylamin erwies. Dass hier neben Benzylamin unveränderter Thioharnstoff in der Reactionsflüssigkeit gefunden wurde, deutete darauf hin, dass ein Zwischenproduct nicht entsteht; weitere Versuche zur Darstellung des Aminodibenzylguanidins erschienen somit als wenig aussichtsvoll.

Ein ähnliches Resultat hatte der Versuch mit Benzylidiphenylthioharnstoff, $C_6H_5.C_6H_5 > N.CS.NH.C_6H_5$ und Hydrazinhydrat. 10 g Harnstoff wurden mit 12 g Hydrazinhydrat-Lösung und

4 g Aetzkali in ca. 25 ccm Alkohol 4 Stdn. im Rohr auf 110° erhitzt. Der Rohrinhalt roch stark nach Schwefelwasserstoff; es hatte sich ein dickflüssiges, basisches Oel abgeschieden, das in Eismischung erstarrte, keinen Schwefel enthielt und sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften des Chlorhydrats als Benzylanilin erwies.

281. M. Busch und Th. Ulmer: Zur Kenntniss der Aminoguanidine.

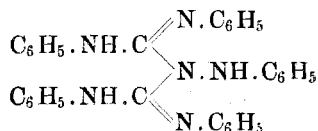
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 28. April 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Bei der weiteren Erforschung der Aminodiarylguanidine haben wir unser Augenmerk zunächst auf jene hoch schmelzende Base gerichtet, die beim Erhitzen des Aminodiphenylguanidins erhalten worden war, um so mehr als sich zeigte, dass analoge Basen allgemein bei der durch hohe Temperatur eingeleiteten Zersetzung der genannten Guanidine entstehen.

Zunächst konnten wir feststellen, dass die Base aus Aminodiphenylguanidin identisch ist mit derjenigen, die zuweilen in sehr geringer Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des Guanidins gefunden worden war (vergl. die vorhergehende Abhandlung). Die Base siedet unzersetzt und konnte durch concentrirte Salzsäure erst bei einer Temperatur von 180° zerlegt werden, Eigenschaften, die jedenfalls auf ein festes Gefüge innerhalb der Molekel schliessen liessen. Bei der Spaltung durch Salzsäure fanden wir als Bruchstücke in der Reactionsflüssigkeit Hydrazin und Anilin vor. Die Verbindung enthält zwei labile Wasserstoffatome, und zwar deutete das Verhalten bei der Oxydation auf die Anwesenheit einer Hydrazogruppe hin.

Nun hatten schon W. Marekwald und P. Wolff¹⁾ beim Erhitzen des unserem Guanidin analog gebauten Diphenylanilguanidins ein Product erhalten, das sich identisch erwies mit der von Wessel²⁾ aus Diphenylanilguanidin und Carbodiphenylimid dargestellten Base (Schmp. 204°); sie nahmen für diesen Körper die Formel:



an.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3119 [1892]. ²⁾ Diese Berichte 21, 2275 [1888].