

112. F. Arndt und Franziska Bielich:

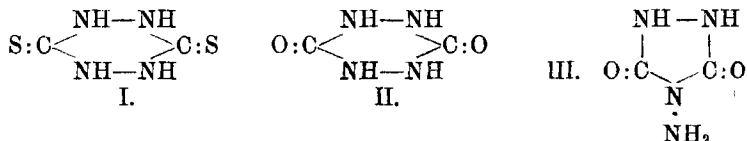
Ringschlüsse an schwefelhaltigen Dicarbonhydraziden, III.: Die Einwirkung von Hydrazin auf Hydrazo-dicarbonthiamid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. Januar 1923.)

Nachdem durch die Untersuchungen von M. Busch¹⁾, sowie des einen von uns²⁾ die bezüglich der Ringschlußprodukte schwefelhaltiger Dicarbonhydrazide früher bestehenden Irrtümer aufgeklärt und über den jedesmal zu erwartenden Reaktionsverlauf sowie den Zusammenhang zwischen Formeln und Eigenschaften Klarheit gebracht worden war, erschien es uns wünschenswert, noch die Auffassung einer anderen hierher gehörigen Reaktion einer nochmaligen Revision zu unterziehen, nämlich der Einwirkung von Hydrazin auf Hydrazo-dicarbonthiamid.

Purgotti und Viganò³⁾, die diesen Versuch ausgeführt haben, geben an, hierbei einen Stoff der Bruttoformel $C_2H_4N_4S_2$ erhalten zu haben, dem sie die Formel eines Dithio-*p*-urazins erteilen (I). Analog war auch



von Curtius⁴⁾ der aus Hydrazo-dicarbonamid und Hydrazin entstehende »Diharnstoff« als *p*-Urazin (II) aufgefaßt worden. Das Gleiche gilt von Phenylderivaten dieses Grundstoffes⁵⁾. Betreffs dieser schwefelfreien Vertreter wurde dann später von Busch⁶⁾ und Stollé⁷⁾ gezeigt, daß nur das eine Stickstoffatom des Hydrazins in den Ring eingetreten ist, daß diese sämtlichen Stoffe also nicht einen Tetrazin-, sondern einen Triazolring enthalten, demnach *N*-(4)-Amino-urazole (III) sind. Ebenso hat Pellizzari⁸⁾ das von ihm aus Bromcyan und Hydrazin dargestellte Guanazin zuerst als Tetrazin aufgefaßt, später aber selbst bewiesen, daß es ein *N*-(4)-Amino-guanazol ist⁹⁾.

In seiner bezüglichlichen Abhandlung schließt nun Stollé¹⁰⁾ aus Analogiegründen, daß auch das Purgottische Dithio-*p*-urazin nunmehr als *N*-(4)-Amino-dithio-urazol (IV) zu betrachten sei. Jedoch hat er den Stoff nicht selber in Händen gehabt.

Daß sich bei Purgottis Versuch kein Tetrazin-Ring, sondern ein Fünf-ring bildete, Stollé also in diesem Punkte recht hat, erschien uns schon

1) M. Busch, B. 46, 2240 ff. [1913]; J. pr. [2] 90, 257 [1914].

2) F. Arndt, B. 54, 2089 [1921]; 55, 341 [1922].

3) Purgotti und Viganò, G. 31, II 563 [1901].

4) Curtius und Heidenreich, B. 27, 2684 [1894].

5) Pinner, B. 21, 1225 [1888]; G. Heller, A. 263, 282 [1891]; Rupe und Labhard, B. 32, 16 [1899].

6) M. Busch, B. 34, 2311 [1901]; C. 1901, I 933; B. 40, 2093 [1907].

7) R. Stollé, J. pr. [2] 75, 416 [1907].

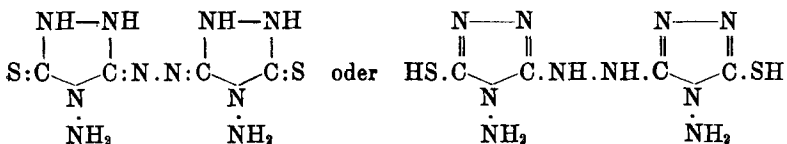
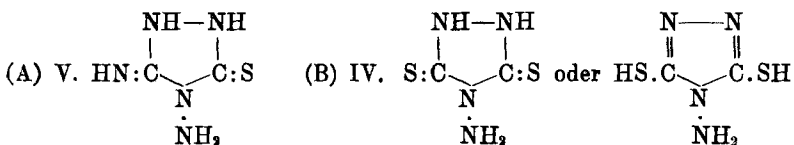
8) Pellizzari, G. 35, I 291 [1905].

9) Pellizzari, G. 37, 319-328 [1907].

10) R. Stollé, J. pr. [2] 75, 423 [1907].

wegen der viel größeren Bildungstendenz des Fünfringes von vornherein als sicher. Jedoch kann der Fünfring hier, in der schwefelhaltigen Reihe, auch ein Thiobiazol-Ring sein, und somit Stofflés Annahme derselben Richtigstellung bedürfen, wie sie für die inneren Kondensationsprodukte der Hydrazodicarbonthiamide (s. o.) geliefert wurde. Tatsächlich stehen verschiedene Angaben Purgottis mit der Formel eines Amino-dithio-urazols im Widerspruch: Er beschreibt ein Mono-silbersalz, während Amino-dithio-urazol unter allen Umständen ein Di-silbersalz ergeben muß; und er bezeichnet seinen Stoff als schwach basisch, während Amino-dithio-urazol sauer sein muß. Daher schien uns eine Entscheidung durch Wiederholung des Purgottischen Versuches und eigene Untersuchung des Stoffes erwünscht.

Diese Wiederholung ergab zunächst, daß Purgottis Angaben, obwohl zunächst genau nach seiner Vorschrift gearbeitet wurde, überhaupt nicht reproduzierbar waren. Purgotti läßt Hydrazin-Hydrat in geringem Überschuß in siedender alkoholischer Lösung auf Hydrazodicarbonthiamid einwirken; nach Eindampfen der filtrierten Lösung will er durch Versetzen mit Salzsäure das Chlorhydrat seines Stoffes $C_2H_4N_4S_2$ gefällt haben. Wir finden jedoch, daß der mit Salzsäure entstehende krystallinische Niederschlag ein chlorfreies Gemisch mehrerer saurer Stoffe ist, die vor dem Ansäuern als leicht lösliche Ammonium- oder Hydrazinsalze vorlagen. Das salzsaure Filtrat enthält noch einen amphoteren Stoff (A) gelöst, der durch Natriumacetat hydrolytisch abgeschieden werden kann und von dem Purgotti nichts erwähnt. Das mit Salzsäure gefällte saure Stoffgemisch enthält, bei Einhaltung der Purgottischen Vorschrift, erhebliche Mengen von unverändertem Hydrazodicarbonthiamid, außerdem aber zwei Reaktionsprodukte (B und C). Da deren Befreiung vom Thiamid schwierig und verlustreich ist, gelang es hier erst unter Benutzung von später gewonnenen Erfahrungen, die Anwesenheit beider festzustellen. Um die Beimengung von unverändertem Thiamid zu vermeiden, wurde nunmehr mit einem etwas größeren Überschuß ($2\frac{1}{2}$ —3 Mol.) Hydrazin gearbeitet, und zwar sowohl in alkoholischer wie in wäßriger Lösung. In beiden Fällen gelang es meist, ein thiamid-freies Gemisch von B und C zu erhalten, die dann auf Grund ihrer verschiedenen starken Acidität durch besondere Methoden getrennt werden konnten. In allen Fällen entstehen die gleichen Stoffe A, B und C; nur tritt in wäßriger Lösung die Bildung des amphoteren A zugunsten von B und C sehr zurück.



(C) VI.

Die Untersuchung der rein isolierten Einzelstoffe ergab Folgendes: Der amphotere Stoff A erwies sich als *N*(4)-Amino-imino-thio-urazol (V). Diese Konstitution folgt außer aus Analyse und Bildungsweise aus folgenden Tatsachen:

1. Das amphotere Verhalten ist mit der Formel gut vereinbar. Das gewöhnliche Imino-thio-urazol ist stark sauer; hier ist aber die Triazol-Imidgruppe, die als solche sauer ist, durch NH_2 substituiert, also fällt eine saure Gruppe fort. Die vorhandene Acidität beruht auf der tautomeren Mercaptogruppe.

2. Der Stoff bildet ein schwer lösliches Nitrat, was für 1.2.4-Triazolbasen charakteristisch ist.

3. Der Körper bildet eine Benzal-Verbindung (VII), was für eine an Stickstoff gebundene Aminogruppe spricht.

4. Die Benzal-Verbindung bildet bei der Oxydation ein (unbeständiges) Disulfid und läßt sich spielend methylieren; sie enthält also eine (tautomere) Mercaptogruppe. Das Gleiche muß auch für den Grundstoff gelten. Der Methyläther der Benzal-Verbindung (VIII) besitzt das der Formel entsprechende Molekulargewicht.

Der stark saure Stoff B ist das wirkliche *N*(4)-Amino-dithio-urazol (IV). Seine Eigenschaften weichen aber von den von Purgotti beschriebenen völlig ab. Seine Konstitution ergibt sich außer aus Analyse und Entstehungsweise aus folgendem:

1. Die Bildung einer Benzal-Verbindung (IX), wie bei Stoff A, läßt auf eine am Stickstoff gebundene NH_2 -Gruppe schließen.

2. Bei der Benzilylierung entsteht ein Dibenzyläther (X), mit Silbernitrat in saurem Medium ein Disilbersalz, also müssen 2 tautomere Mercaptogruppen vorhanden sein; es kann daher kein Thiobiazol vorliegen. Die stark sauren Eigenschaften (z. B. Auflösen im Bariumcarbonat-Schlamm unter Bildung eines charakteristischen Bariumsalzes) sprechen für ein Dithio-urazol. Auch das Verhalten gegen Ferrichlorid, welches sofort ein schwer lösliches Disulfid ausfällt, erinnert auffällig an das gewöhnliche Dithio-urazol.

Die Konstitution des schwächer sauren Stoffes C, der das Hauptprodukt darstellt, läßt sich nicht mit der gleichen Sicherheit angeben. Sehr wahrscheinlich entspricht sie jedoch der Formel VI, also einem 4.4'-Diamino-hydrazo-thio-urazol.

Folgende Gründe stützen die Formel: 1. Die prozentische Zusammensetzung ist fast die gleiche wie bei dem amphoteren Stoff A (V), zu dem aber sonstige Beziehungen fehlen. Daß aber dem Stoff C im Gegensatz zu A die basischen Eigenschaften vollkommen abgehen, erklärt sich daraus, daß an Stelle der stark basischen Imino- die kaum basische Hydrazo-Gruppe getreten ist.

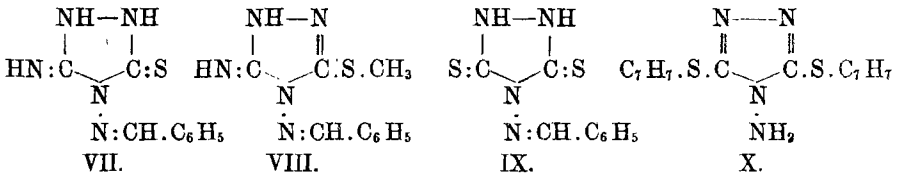
2. Der Schwefel muß als tautomere Mercaptogruppe vorliegen; denn der Stoff läßt sich leicht zu einem Benzyläther (mit einem Benzyl pro Triazolring) benzylieren, der nun nicht mehr sauer, sondern basisch ist und ein schwer lösliches Nitrat bildet.

3. Der Körper bildet eine Benzal-Verbindung, von der sich ein Benzyläther darstellen läßt. Letzterer ist auch durch Kondensation des unter 2 erwähnten Benzyläthers mit Benzaldehyd zu erhalten und ergab ein der Formel mit zwei Triazolkernen entsprechendes Molekulargewicht.

4. Der Stoff gibt in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid schöne Kirschrot-Färbung unter gleichzeitigem Aufschäumen, während Stoff A unter gleichen Bedingungen nur gelblich-braune Farbe, B überhaupt keine Färbung gibt. Nun ist in der Formel des 4-Amino-imino-thio-urazols (A) zwar eine Hydrazogruppe vorhanden, die aber durch Oxydation nicht in eine Azogruppe übergehen kann, da bei der stets vorangehenden Oxydation der tautomeren Mercapto-Form zum Disulfid das eine H (wegen der Substitution in Stellung 4; Unterschied gegen Imino-thio-urazol, das die Azoreaktion gibt) verbraucht wird. Das Gleiche muß auch für die Triazolring-Hydrazo-

gruppe im Stoff C gelten. Da dieser aber trotzdem Azoreaktion gibt, so muß außerhalb des Triazolringes noch eine Hydrazogruppe vorhanden sein, die auch beim Disulfid zur Azogruppe oxydiert werden kann.

Die Bildung aller drei Stoffe aus Hydrazodicarbonthiamid und Hydrazin ist leicht verständlich. Auch VI muß sich direkt aus diesen Ausgangsstoffen bilden, denn IV und V werden durch nachträgliche Behandlung mit Hydrazin nicht verändert. Daß alle Reaktionsprodukte Triazole sind, steht mit den sonstigen Erfahrungen im Einklang, da die Reaktion in alkalischem Medium verläuft. Purgottis Angaben können wir uns schwer erklären.



Beschreibung der Versuche.

Hydrazodicarbonthiamid und Hydrazin.

1. Versuch (nach Purgotti): Es wird, entsprechend Purgottis Vorschrift, 1 Mol. Hydrazodicarbonthiamid mit 1 Mol. Hydrazin-Hydrat in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler gekocht. Dabei entweichen Ammoniak und, namentlich zu Anfang, auch beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, im Gegensatz zu Purgottis Angaben. Während des Kochens scheidet sich unverändertes Thiamid ab (gegen 25%); wenn kein Ammoniak mehr entweicht, wird abgekühlt, filtriert und die alkoholische Lösung eingedampft, wobei ein gelblicher, in Wasser leicht löslicher Rückstand verbleibt. Diesen Rückstand hält Purgotti für den Stoff $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}_2$, der in Wasser so leicht löslich sei, daß er nur durch Zusatz von Salzsäure als schwerer lösliches Chlorhydrat isoliert werden könne. (Hernach will er aber aus diesem Chlorhydrat die aus Wasser gut krystallisierbare Base isoliert haben!) Tatsächlich fanden wir folgendes: Wird der mit Wasser aufgenommene Rückstand mit starker Salzsäure angesäuert, so fällt zwar ein krystallinischer Niederschlag, der aber nach gutem Auswaschen kein Chlor enthält. Im salzsauren Filtrat ist das *N*-(4)-Amino-imino-thio-urazol als Chlorhydrat gelöst; über seine weitere Aufarbeitung, die schon bei diesem Versuch gelang, siehe unter Versuch 2. Das mit Salzsäure ausgefällte saure Substanzgemisch enthält erhebliche Mengen von unverändertem Hydrazodicarbonthiamid. Zur Trennung des letzteren von dem daneben vorhandenen Amino-dithio-urazol (IV) und Diamino-hydrato-thio-urazol (VI) diene als Führer die Tatsache, daß das Thiamid, als offener Thioharnstoff, in überschüssiger Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Kaliumferri-cyanid versetzt, eine milchige Trübung von Schwefel ergibt, was bei den beiden anderen Stoffen nicht der Fall ist. Zur Abtrennung des Thiamids wurde das Substanzgemisch mit wenig Sodalösung einen Augenblick kräftig geschüttelt; dabei geht das Thiamid, als der am wenigsten saure Stoff des Gemisches, am wenigsten in Lösung. Der nach Filtrieren und Ansäuern ausgefällte Niederschlag wurde noch mehrmals der gleichen Behandlung unterworfen, bis ein thiamid-freier Niederschlag entstand, jedoch nur in geringer Menge. Die Aufklärung dieses Endgemisches gelang bei diesem

Versuch noch nicht; die Analysen ergaben Werte, die zwischen denen für Amino-dithio-urazol und Diamino-hydrazo-thio-urazol lagen, jedoch näher an letzteren. Erst als diese beiden Stoffe nach Versuch 2 und 3 isoliert und bekannt waren, wurde nachträglich festgestellt, daß auch in dem thiamid-freien Endgemisch dieses Versuches 1 beide vorhanden sind:

In salzsaurer Lösung bildet sich mit Eisenchlorid-Lösung der charakteristische Disulfid-Niederschlag des Amino-dithio-urazols, und in natron-alkalischer Lösung wird durch überschüssiges Kaliumferricyanid unter Aufschäumen die Kirschrot-Färbung hervorgerufen, welche dem 4.4'-Diamino-hydrazo-thio-urazol zukommt.

2. Versuch: 1 Mol. (4.5 g) Hydrazodicarbonthiamid werden mit einer Lösung von 3 Mol. (4—4.5 g) Hydrazin-Hydrat in 40 ccm Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung 2 Stdn. gekocht, bis die anfängliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak beendet ist. Dann wird schnell von unverändertem Ausgangsmaterial und Schwefel durch ein heißes Filter abgesaugt, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit etwas konz. Salzsäure angesäuert. Beim Abkühlen scheiden sich dann weiße Krystalle ab, von denen abfiltriert wird. Sind diese frei von Thiamid, d. h. gibt eine Probe, in überschüssigem Alkali gelöst und mit überschüssigem Kaliumferricyanid versetzt, keine Trübung (Schwefel), sondern nur Aufschäumen oder nur Rotfärbung, dann können sie weiter verarbeitet werden (siehe B. Versuch).

N-(4)-Amino-imino-thio-urazol (V).

Das salzsaure Filtrat wird reichlich mit festem Natriumacetat versetzt. Beim Ankratzen oder Animpfen fällt das N-(4)-Amino-imino-thio-urazol aus. Ausbeute etwa 1.5—2 g. Aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert, bildet es unregelmäßige Blättchen, welche bei 240—242° unter Zersetzung schmelzen.

Fast unlöslich in Alkohol, Äther und allen organischen Lösungsmitteln, amphoter mit überwiegender Säureeigenschaften, löslich in Alkalien und Ammoniak, in Mineralsäuren, nicht dagegen in Essigsäure. Die natron-alkalische Lösung ist gelb gefärbt.

Wird sie mit Kaliumferricyanid versetzt, so tritt heftiges Aufschäumen ein; gleichzeitig färbt sich die Lösung bräunlich.

2-n. Salpetersäure löst das Amino-imino-thio-urazol anfangs ebenso wie die anderen Mineralsäuren auf. Beim Ankratzen in der Kälte fällt indessen ein weißes Nitrat aus, das bei 153° unter heftiger Stickoxyd-Entwicklung schmilzt.

Mit Dimethylsulfat läßt sich das Amino-imino-thio-urazol in alkalischer Lösung methylieren. Doch ist der Methyläther in Wasser so leicht löslich, daß er sich selbst in sehr konz. Lösung nicht isolieren ließ. Daß Reaktion stattgefunden hat, ist daraus ersichtlich, daß das Dimethylsulfat unter starker Wärmeentwicklung verbraucht wird und daß beim Ansäuern mit Essigsäure kein Niederschlag mehr ausfällt.

0.1352 g Sbst.: 0.0896 g CO₂, 0.0483 g H₂O, 0.2386 g Ba SO₄. — 0.0867 g Sbst.: 40.6 ccm N (20°, 747 mm, korr.).

C₂H₅N₅S. Ber. C 18.3, H 3.8, N 53.4, S 24.4.

Gef. » 18.1, » 4.0, » 53.5, » 24.2.

Die Benzal-Verbindung (VII) fällt beim Schütteln der salzsauren Lösung des Amino-imino-thio-urazols mit Benzaldehyd als schwach gelber

Niederschlag. Aus wenig Alkohol glänzende, gelbliche Prismen, Schmp. (nach vorheriger Dunkelfärbung) 274°. Löslich in Laugen und Ammoniak mit intensiv gelber Farbe; jedoch tritt in diesen Lösungen allmählich Verseifung unter Rückbildung von Benzaldehyd ein.

0.0891 g Sbst.: 0.1502 g CO₂, 0.0314 g H₂O.

C₉H₉N₅S. Ber. C 49.3, H 4.1.

Gef. » 49.1, » 3.9.

Der *S*-Methyläther der Benzal-Verbindung (VIII) bildet sich beim Methylieren ihrer ammoniakalischen Lösung mittels Dimethylsulfats als gelblicher Niederschlag, der aus halb verd. Alkohol umkrystallisiert wird und bei 242° schmilzt, nachdem er bei 235° zu sintern beginnt. Er ist in Alkohol und Äther löslich, schwer in Wasser und anderen organischen Lösungsmitteln; Säuren und Basen lösen nicht.

0.1002 g Sbst.: 0.1898 g CO₂, 0.0440 g H₂O, 0.0988 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁N₅S. Ber. C 51.5, H 4.7, S 13.7.

Gef. » 51.7, » 4.9, » 13.5.

Da der Methyläther völlig indifferent ist, eignete er sich zu Molekulargewichtsbestimmungen, die nach Rast, mit Campher als Lösungsmittel, ausgeführt wurden. Die Gefrierpunkts-Depression des Camphers beträgt 40° für eine Molarität (1 Mol. in kg).

8.8 mg Sbst. in 47.9 mg Campher: $\Delta = 33^\circ$. — 3.6 mg Sbst. in 36.7 mg Campher: $\Delta = 17^\circ$. — 7.9 mg Sbst. in 31.0 mg Campher: $\Delta = 50^\circ$.

C₁₀H₁₁N₅S. Ber. M 233. Gef. M 223, 231, 204.

3. Versuch: 10 g Hydrazodicarbonthiamid werden in einer Lösung von 9—10 g Hydrazin-Hydrat in 60—75 ccm Wasser 262 $\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Bei Verwendung von weniger Wasser ist längeres Kochen nötig, um ein von Thiamid freies Präparat zu erhalten; bei Anwendung einer größeren Wassermenge ist die Ausbeute an Reaktionsprodukten schlechter.

Wenn die Reaktion beendet ist — es entweicht beim Erhitzen Schwefelwasserstoff, zum Schluß nur Ammoniak —, wird von evtl. abgeschiedenem freien Schwefel rasch abfiltriert und mit konz. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Dabei trübt sich die Flüssigkeit zuerst; nach kurzem Stehen in der Kälte ist ein Brei von Krystallen entstanden, von dem abgesaugt wird.

Das Filtrat wird weiter eingengt, von etwa noch auskrystallisierendem Niederschlag abfiltriert und mit Natriumacetat versetzt, wie bei Versuch 2 beschrieben. Es fällt bei langem Stehen, Animpfen und Ankratzen der Gefäßwand eine geringe Menge Amino-imino-thio-urazol aus.

Die Krystalle, welche durch Salzsäure gefällt wurden, werden ebenso wie die bei Versuch 2 erhaltenen zunächst auf Anwesenheit von Thiamid geprüft. Ist dieses noch vorhanden, dann wird nochmals mit Hydrazin-Hydrat gekocht. Erweist sich der Niederschlag dagegen frei von Thiamid, so wird er zunächst mit 2-n. Ammoniumcarbonat-Lösung behandelt. Es wird langsam bis zum Sieden erhitzt, bis alles unter Kohlendioxyd-Entwicklung in Lösung gegangen ist, evtl. unter Zufügung von mehr Ammoniumcarbonat-Lösung. Beim Abkühlen krystallisiert 4.4'-Diamino-hydrazo-thio-urazol aus. Die filtrierte Lösung wird noch etwa bis zur Hälfte eingengt, bis sie in der Hitze, aber ohne Kochen, eben noch schwach nach Ammoniak riecht. Von der in der Kälte sich abscheidenden weiteren Krystallisation von Diamino-hydrazo-thio-urazol wird abfiltriert.

N-(4)-Amino-dithio-urazol (IV).

(Der von Purgotti und Viganò als schwach basisch und bei 198—199° schmelzend beschriebene, von Stolle für Amino-dithio-urazol erklärte Stoff existiert nicht.)

Beim Ansäuern des Filtrates mit konz. Salzsäure fällt das Amino-dithio-urazol aus. Aus schwach angesäuertem Wasser umkrystallisiert, bildet es kleine, weiße, undurchsichtige Nadeln, die bei 228° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie schon bei 225° zu sintern anfangen. Der Stoff ist leicht löslich in heißem Wasser (leichter als das Amino-imino-thio-urazol), schwer in Alkohol, unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Er ist stark sauer, spielend löslich in Natronlauge, Ammoniak, Natriumcarbonat- und Ammoniumcarbonat-Lösung. Beim Ansäuern fällt das Amino-dithio-urazol aus diesen Lösungen unverändert wieder aus.

0.1066 g Sbst.: 0.0837 g CO₂, 0.0264 g H₂O, 0.3366 g BaSO₄. — 0.0970 g Sbst.: 32.0 ccm N (20°, 749 mm, korr.).

C₂H₄N₄S₂. Ber. C 16.2, H 2.7, N 37.8, S 43.3.
Gef. » 16.3, » 2.8, » 37.9, » 43.4.

Disulfid des Amino-dithio-urazols.

Beim Versetzen der wäßrigen, am besten salzsauren Lösung des Amino-dithio-urazols mit Ferrichlorid-Lösung fällt ein Disulfid als gelblicher Niederschlag, der als solcher in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist, sich aber in Alkali löst. Zur Reinigung kann man in Ammoniak lösen, filtrieren und mit Säure wieder ausfällen; ein Teil wird dabei aber unter Schwefeldioxyd-Bildung zerstört. Schmp. unscharf bei 214° (unter Zersetzung). Durch Reduktion mit Zinkstaub in wäßrigem Ammoniak wird Amino-dithio-urazol zurückgebildet.

0.1061 g Sbst.: 35.0 ccm N (21°, 746 mm, korr.).

(C₂H₂N₄S₂)_x. Ber. N 38.1. Gef. N 38.0.

Salze des Amino-dithio-urazols.

Das Disilbersalz (C₂H₂N₄S₂)Ag₂ fällt aus der heißen, schwach salpetersauren Lösung mit Silbernitrat als weißer Niederschlag.

0.1400 g Sbst. (nach dem Trocknen im Dampfschrank bei 100°): 0.0846 g Ag.

C₂H₂N₄S₂Ag₂. Ber. Ag 59.6. Gef. Ag 60.4.

Der Wert stimmt also annähernd auf ein Disilbersalz.

Bariumsalz: Amino-dithio-urazol wird mit etwas festem Bariumcarbonat und wenig Wasser zum Sieden erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd beendet ist; dann wird schnell durch ein vorgewärmtes Filter abgesaugt. Beim Erkalten scheiden sich glänzende Krystalle eines primären Bariumsalzes ab. Dieses Salz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem mäßig löslich und hat die Zusammensetzung (C₂H₃N₄S₂)₂Ba + 4H₂O.

Durch die gleiche Behandlung kann eine Reinigung des Amino-dithio-urazols von beigemengtem 4,4'-Diamino-hydrazo-thio-urazol ausgeführt werden, wobei letzterer Stoff in freier Form mit dem Bariumsalz zusammen auskrystallisiert. Er ist in kaltem Wasser aber bedeutend schwerer löslich als das Salz, bleibt also beim Lösen des Bariumsalzes zurück und wird abfiltriert, während aus dem Filtrat beim Ansäuern reines Amino-dithio-urazol ausfällt.

0.1092 g Bariumsalz verloren beim Erhitzen im Toluolkocher 0.0156 g an Gewicht.

C₄H₆N₈S₄Ba + 4H₂O. Ber. H₂O 14.3. Gef. H₂O 14.3.

0.0936 g trocknes Salz: 0.0494 g BaSO₄.

C₄H₆N₈S₄Ba. Ber. Ba 31.8. Gef. Ba 31.1.

Die Benzal-Verbindung (IX) entsteht aus der heißen Lösung des Amino-dithio-urazols in verd. Salzsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd; man erhitzt mit mehr Wasser, bis alles wieder gelöst ist und läßt in der Kälte auskristallisieren. Schwach gelbe Krystalle aus Benzol-Ligroin. Schmp. nach Sintern 136°. Löslich in Laugen mit intensiv gelber Farbe, aber unter schneller Verseifung. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Dimethylsulfat einen öligen Methyläther.

0.1023 g Sbst.: 0.1723 g CO₂, 0.0342 g H₂O.

C₉H₈N₄S₂. Ber. C 45.8, H 3.4.

Gef. » 45.9, » 3.7.

Dibenzyläther des Amino-dithio-urazols (X).

Amino-dithio-urazol wird mit alkoholischer Kalilauge und 2 Mol. Benzylchlorid einige Minuten erwärmt; nach Abkühlung, Zusatz von etwas Wasser und Ankrätzen kristallisiert der Dibenzyläther aus. Er wird zur Entfernung von etwa beigemengtem Benzyläther von VI mit heißer verd. Salzsäure extrahiert und aus wenig verd. Alkohol umkristallisiert. Filzige Nadelchen, die bei 147° schmelzen; in Alkalien und Säuren unlöslich; ein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd ist nicht zu fassen.

0.1093 g Sbst.: 0.2336 g CO₂, 0.0506 g H₂O, 0.1568 g BaSO₄. — 0.1140 g Sbst.: 17.0 ccm N (18°, 749 mm, korrr.).

C₁₆H₁₆N₄S₂. Ber. C 58.5, H 4.9, N 17.1, S 19.5.

Gef. » 58.3, » 5.2, » 17.2, » 19.7.

4.4'-Diamino-hydrazo-thio-urazol (VI, ?).

Die Krystalle, welche bei der Aufarbeitung des sauren Niederschlages bei Versuch 2 oder besser 3 beim Erkalten der Ammoniumcarbonat-Lösung auskristallisieren, werden nochmals aus wenig salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert. Der Stoff bildet lange, glänzende, weiße, manchmal schwach gelb gefärbte Nadeln. Die Krystalle schmelzen nach vorangegangenen Sintern stets scharf; jedoch wurde der Schmelzpunkt bei den verschiedenen Präparaten immer verschieden, zwischen 207° und 225° gelegen, gefunden. Die Verschiedenheit des Schmelzpunktes beruht nicht etwa auf verschiedenem Reinheitsgrad, denn gerade durch Umkristallisieren wurde fast ein stets niedriger schmelzendes Präparat erhalten; alle sonstigen Eigenschaften, Reaktionen und Zusammensetzung, waren bei allen Präparaten völlig gleich. Anscheinend beruhen diese Schmelzpunkt-Anomalien auf Tautomerie-Umlagerung, vielleicht auch auf Stereoisomerie, zu der die Formel mannigfache Möglichkeiten offen läßt.

Der Körper ist in heißem Wasser leicht, in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. In Alkalien, Ammoniak und Natriumcarbonat-Lösung löst er sich spielend, dagegen nicht mehr in Ammoniumcarbonat-Lösung und Bariumcarbonat-Schlamm. Säuren fällen ihn aus den Lösungen unverändert wieder aus. Basische Eigenschaften fehlen.

0.1444 g Sbst.: 0.0988 g CO₂, 0.0403 g H₂O, 0.2581 g BaSO₄. — 0.0976 g Sbst.: 45.1 ccm N (17°, 755 mm, korrr.).

C₄H₈N₁₀S₂. Ber. C 18.4, H 3.1, N 53.8, S 24.6.

Gef. » 18.7, » 3.1, » 53.9, » 24.5.

Die Verbindung wirkt stark reduzierend; Ferrichlorid- und Jod-Lösung werden entfärbt, wenn man die Lösungen tropfenweise zu einer angesäuerten Lösung des Diamino-hydrazo-thio-urazols zufügt. Die Ausfällung eines Disulfids gelang nicht; in Ferrichlorid-Lösung löst der Stoff sich sogar reichlicher als in Wasser. Wird der Stoff in der gerade zum Lösen nötigen

Menge Natronlauge gelöst und mit Kaliumferricyanid-Lösung versetzt, so fällt infolge von Alkaliverbrauch unverändertes Ausgangsmaterial aus; mit überschüssiger Natronlauge und überschüssigem Kaliumferricyanid tritt unter Aufschäumen schöne Kirschrot-Färbung ein (Azo-Reaktion).

Die schwach salpetersaure Lösung des Diamino-hydrazo-thio-urazols gibt mit Silbernitrat eine weiße Fällung eines Silbersalzes, das sich indessen nicht zur Analyse bringen ließ, weil schon beim Absaugen Dunkel-färbung eintritt. In ammoniakalischer Lösung reduziert der Stoff ammoniakalische Silbernitrat-Lösung zu metallischem Silber.

Die Benzal-Verbindung wird ähnlich dargestellt wie die des Amino-dithio-urazols. Aus verd. Alkohol kleine Nadeln, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen. In Laugen löslich unter baldiger Hydrolyse.

0.1055 g Subst.: 0.1920 g CO₂, 0.0375 g H₂O.

C₁₈H₁₆N₁₀S₂. Ber. C 49.5, H 3.7.

Gef. » 49.7, » 4.0.

Der Benzyläther des Diamino-hydrazo-thio-urazols wird durch 2—3 Min. langes Kochen des Grundstoffes mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge und Benzylchlorid und Auskrystallisierenlassen in der Kälte unter geringem Wasserzusatz dargestellt. Man löst den Niederschlag in warmer verd. Salzsäure, filtriert von etwa Ungelöstem (Dibenzyläther X bei Verwendung von nicht völlig rein isoliertem Grundstoff) ab, fällt mit konz. Ammoniak wieder aus und krystallisiert aus verd. Alkohol um. Blättchen vom Schmp. 214° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser und Äther. Löslich in Mineralsäuren, wobei sich jedoch bald schwer lösliche Salze ausscheiden. Das Nitrat ist am schwersten löslich und schmilzt bei 132°.

0.1038 g Subst.: 0.1878 g CO₂, 0.0469 g H₂O, 0.1116 g BaSO₄. — 0.0996 g Subst.: 27.6 ccm N (21°, 756 mm, korr.).

C₁₈H₂₀N₁₀S₂. Ber. C 49.1, H 4.6, N 31.8, S 14.6.

Gef. » 49.4, » 5.1, » 32.0, » 14.8.

Die Benzal-Verbindung dieses Benzyläthers scheidet sich als zunächst öliges Chlorhydrat (Schmp. 181°) aus, wenn die salzsaure Lösung des Benzyläthers mit Benzaldehyd behandelt wird. Aus dem Chlorhydrat erhält man durch Übergießen mit Ammoniak die freie Base als schwammige Masse, die aus halbverd. Alkohol filzige Nadelchen vom Schmp. 136—137° bildet. Mit verd. Salzsäure entsteht wieder das ölige Chlorhydrat. Die gleiche Base entsteht, wenn die Benzal-Verbindung des Grundstoffes in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Benzylchlorid und siedend tropfenweise mit Natronlauge versetzt, dann abgekühlt, etwas mit Wasser verdünnt und angekratzt wird.

0.1025 g Subst.: 0.2341 g CO₂, 0.0429 g H₂O, 0.0791 g BaSO₄. — 4.6 mg Subst. in 55.3 mg Campher: $\Delta = 6^\circ$. — 8.8 mg Subst. in 50.3 mg Campher: $\Delta = 13^\circ$. — 8.1 mg Subst. in 32.3 mg Campher: $\Delta = 18^\circ$.

C₃₂H₂₈N₁₀S₂. Ber. C 62.3, H 4.6, S 10.4, M 616.

Gef. » 62.4, » 4.7, » 10.6, » 555, 538, 557.

Daß die bei der Mol.-Gew.-Bestimmung gefundenen Werte zu tief sind, ist bei der Zersetzlichkeit des Stoffes nicht zu verwundern. Immerhin beweisen sie, daß der Grundstoff VI ein annähernd doppelt so großes Molekül besitzen muß, wie Stoff V. Von dem Grundstoff selbst konnte das Molekelgewicht nicht bestimmt werden, weil er sich in Campher und sonstigen organischen Lösungsmitteln nicht löst.