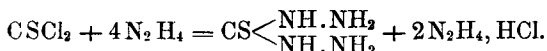


## 206. R. Stollé und P. E. Bowles: Über Thiocarbohydrazid.

(Eingegangen am 28. März 1908.)

Thiocarbohydrazid wurde zunächst durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Thiophosgen auf Hydrazinhydrat erhalten.



Die sich innerhalb von 24 Stunden bildende feste Ausscheidung wurde zur Entfernung des salzsauren Hydrazins mit wenig Wasser gewaschen und der ungelöste Anteil dann wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert. Thiocarbohydrazid läßt sich in besserer Ausbeute aus dithiocarbazinsaurem Hydrazin<sup>1)</sup> gewinnen:



Dieses kann unmittelbar aus dem bei der Umsetzung von Hydrazinsulfat mit gepulvertem Kali erhaltenen, etwa 50 % Hydrazinhydrat enthaltenden Destillat (und wohl auch aus verdünnteren Lösungen) gewonnen werden, indem man mit Eis kühlt und unter lebhaftem Rühren etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff zutropfen läßt. Das gebildete dithiocarbazinsäure Hydrazin setzt sich als weißes Krystallpulver ab und krystallisiert aus heißem Wasser, in welchem es sehr leicht löslich ist, in großen, glasglänzenden Prismen, die sich in zugeschmolzenem Gefäß unverändert halten. Nicht ganz reine oder weniger sorgfältig aufgehobene Proben zersetzen sich verhältnismäßig schnell, wobei Geruch nach Schwefelwasserstoff, Abscheidung von Schwefel und Bildung von Thiocarbohydrazid festgestellt wurde.

Dithiocarbazinsäures Hydrazin geht bei wiederholtem Eindampfen der verdünnten, wäßrigen Lösung zum Teil in Thiocarbohydrazid<sup>2)</sup> über, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Daneben tritt deutlich Geruch nach Ammoniak auf, zugleich, gewöhnlich wenn die Lösung konzentrierter wird, Abscheidung von Schwefel; die nur etwa 40-prozentige Ausbeute an Thiocarbohydrazid bestätigt die Bildung von Nebenprodukten. Als solches konnte Dimercapto-thiodiazol<sup>3)</sup> nachgewiesen werden.

Bessere Ausbeuten und vor allem reineres Produkt wurden erzielt, wenn in die auf dem Wasserbad erwärmte, wäßrige Lösung von

<sup>1)</sup> Curtius und Heidenreich, Journ. für prakt. Chem. [2] **52**, 586 [1895].

<sup>2)</sup> Anilin liefert, mit Schwefelkohlenstoff und Wasser am Rückflußkühler gekocht, in guter Ausbeute Thiocarbanilid. R. Stollé.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **27**, 2518 [1894].

dithiocarbazinsäurem Hydrazin unter kräftigem Umrühren Bleioxyd allmählich eingetragen wurde. Das Filtrat schied beim Erkalten rein weißes Thiocarbohydrazid vom Schmp. 169° aus. Die Mutterlaugen wurden dann nach Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff nochmals mit Bleioxyd behandelt und aus dem Filtrat weitere Mengen weniger reinen Thiocarbohydrazids gewonnen. Als Nebenprodukt konnte auch hier Dimercaptothiodiazol festgestellt werden.

Thiocarbohydrazid krystallisiert aus Wasser in glänzenden, durchsichtigen Nadeln und Tafeln, die bei 168° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1800 g Sbst.: 84.1 ccm N (22°, 753.5 mm). — 0.2749 g Sbst.: 0.6068 g BaSO<sub>4</sub>.

CH<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. N 52.82, S 30.19.

Gef. » 52.46, » 30.31.

Es ist leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser, nur schwer in heißem Alkohol, nicht in Äther, leicht in verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen weißen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag, der sich nach und nach in der Kälte, sofort beim Erhitzen oder auf Zusatz von Ammoniak schwarz färbt; mit Kupferacetat erhält man einen braunschwarzen Niederschlag.

Dibenzal-thiocarbohydrazid krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, schwach gelb gefärbten Nadelchen vom Schmp. 194°.

0.2067 g Sbst.: 36.7 ccm N (23°, 757 mm). — 0.1896 g Sbst.: 0.1486 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. N 19.85, S 11.35.

Gef. » 19.93, » 10.76.

Löslich in heißem, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen gelblichen, gelatinösen Niederschlag, der sich beim Kochen nur langsam dunkel färbt.

Das Kondensationsprodukt von *p*-Toluylaldehyd mit Thiocarbohydrazid krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 191°. Es ist schwer auch in heißem Alkohol, nur wenig in Äther löslich.

0.1296 g Sbst.: 19.5 ccm N (12.5°, 755 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. N 18.07. Gef. N 17.74.

*Bis*-nitrobenzal-thiocarbohydrazid wurde durch Schütteln einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzaldehyd mit Thiocarbohydrazid in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gewonnen und, da in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich, durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Schwach gelb gefärbtes Pulver vom Schmp. 227° (wechselt mit der Schnelligkeit des Erhitzens).

0.117 g Sbst.: 22.7 ccm N (15°, 754 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. N 22.31. Gef. N 22.45.

*C*-Mercapto-*N*-amino-pyrro-(*bb*<sub>1</sub>) diazol (Methenyl-thiocarbohydrazid),  $\text{HS} \cdot \overset{\text{N}-\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{NH}_2}{\text{C}}} \cdot \text{CH}$ , wurde durch Erhitzen von Thiocarbo-

hydrazid mit Orthoameisensäureester im geschlossenen Rohr auf 100° gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisiert, Nadelchen vom Schmp. 167°.

0.1016 g Sbst.: 43.2 ccm N (20°, 755 mm). — 0.3059 g Sbst.: 0.1123 g H<sub>2</sub>O, 0.2335 g CO<sub>2</sub>. — 0.3665 g Sbst.: 0.7401 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. N 48.27, H 3.45, C 20.69, S 27.58.

Gef. » 48.60, » 4.10, » 20.82, » 28.06.

Es löst sich in Alkohol, wenig in Äther, leicht in Wasser mit saurer Reaktion. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen weißen, in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure, auch in der Hitze unlöslichen Niederschlag.

Thiocarbohydrazid liefert, mit Hydrazinhydrat längere Zeit am Rückflußkühler auf 120—130° erhitzt, statt des erwarteten Triamidoguanidins einen Körper C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S, dem wohl die Zusammensetzung

$\text{HS} \cdot \overset{\text{N}-\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{NH}_2}{\text{C}}} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  zukommt und der auch bei der Einwirkung von

Hydrazinhydrat auf Dimercaptothiodiazol entsteht. Daneben kommt die Formel eines Dihydrazido-thiodiazols in Betracht, womit aber die Löslichkeit in Alkali nicht recht in Einklang zu bringen ist. Feine Nadeln (aus Wasser), die sich bei 228° zersetzen.

0.213 g Sbst.: 106.9 ccm N (16.5°, 753 mm). — 0.0971 g Sbst.: 47.4 ccm N (14°, 762.4 mm). — 0.2338 g Sbst.: 0.0889 g H<sub>2</sub>O, 0.1443 g CO<sub>2</sub>. — 0.1809 g Sbst.: 0.2907 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S. Ber. N 57.54, H 4.11, C 16.43, S 21.91.

Gef. » 57.54, 57.60, » 4.25, » 16.83, » 22.06.

Sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure gibt auf Zusatz von Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht verändert und sich erst in der Hitze auf Zusatz konzentrierter Salpetersäure löst.

Es wurde auch, wieder in der Absicht, Triamidoguanidin zu erhalten, die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Guanidincarbonat untersucht, dabei aber zunächst nur Dihydrazido-amido-pyrro-

diazol,  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \overset{\text{N}-\text{N}}{\underset{\text{N} \cdot \text{NH}_2}{\text{C}}} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , erhalten. Krystallisiert aus ver-

dünntem Alkohol in feinen, weißen Nadelchen, die bei  $207^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen, bei schnellem Erhitzen verpuffen.

0.0925 g Sbst.: 64.6 ccm N ( $18^{\circ}$ , 738 mm). — 0.32 g Sbst.: 0.1671 g  $H_2O$ , 0.2014 g  $CO_2$ .

$C_2H_8N_8$ . Ber. N 77.77, H 5.55, C 16.66.

Gef. » 78.29, » 5.84, » 17.16.

Leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion, unlöslich in Alkohol und Äther. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte.

Die Tribenzylidenverbindung wird durch Schütteln der salzsauren Lösung des Dihydrazidoamidopyrroldiazols mit Benzaldehyd gewonnen und krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen, die ein Molekül Chlorwasserstoff enthalten und bei  $230^{\circ}$  schmelzen. Ziemlich schwer auch in heißem Alkohol, nicht in Äther löslich.

0.1245 g Sbst.: 27.8 ccm N ( $18^{\circ}$ , 742.9 mm). — 0.318 g Sbst.: 0.1072 g AgCl.

$C_{23}H_{20}N_8 \cdot HCl$ . Ber. N 25.19, Cl 7.98.

Gef. » 25.28, » 8.33.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

### Berichtigungen:

Jahrgang 41, Heft 5, S. 824, 25 mm v. o. ist hinter »Eingegangen am 24. Februar 1908« einzufügen: »Mitgeteilt in der Sitzung am 9. März von Hrn. C. Mannich«.

Jahrgang 41, Heft 5, S. 826, muß

Anm. 3 lauten: »Diese Berichte 37, 2694 [1904]«,

» 4 » »Ztschr. für analyt. Chem. 46, 145 [1907]«.