

## 119. A. Wohl und W. Marckwald: Ueber Condensations- producte aus Amidoacetal. I.

(Eingegangen am 25. Februar.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.]

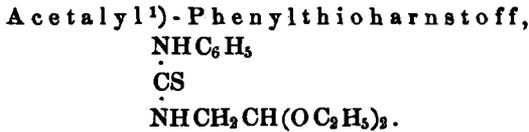
Vor etwa Jahresfrist berichtete A. Wohl<sup>1)</sup> in einer vorläufigen Mittheilung über die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Monochloracetal, die ihn zum einfachsten Vertreter einer neuen Klasse von primären Basen dem Amidoacetal,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , geführt hatte und stellte weitere Versuche zur Gewinnung des zugehörigen Amidoaldehyds und Aldins in Aussicht. Zwei Monate darauf veröffentlichte Hr. L. Wolff<sup>2)</sup> eine ausführlichere Abhandlung über den gleichen Gegenstand und behielt sich ebenfalls Versuche zur Gewinnung des Aldins vor. Mit Rücksicht darauf, dass sich Hr. L. Wolff bereits seit längerer Zeit mit Untersuchungen in der Ketinreihe beschäftigt hat, ist trotz der Priorität der erstgenannten Veröffentlichung auf die Fortsetzung dieser Versuche verzichtet worden.

Dagegen haben die Verfasser vor einiger Zeit gemeinschaftlich das Studium der Acetalbasen nach einer andern Richtung hin begonnen. Die leichte Umwandlung der Acetale in Aldehyde unter dem Einfluss von Säuren, die grosse Geneigtheit der Aldehyde zu Condensationen und die Leichtigkeit, mit der man in die Amidogruppe zu Condensationen geeignete Radikale einführen kann, liessen die Amidoacetale als ein besonders geeignetes Ausgangsmaterial zur Bildung stickstoffhaltiger Ringe erscheinen. Die bisher durchgeführten Versuche haben diese Vermuthung durchaus bestätigt und gestatten wir uns zunächst über einige Verbindungen zu berichten, zu denen wir, ausgehend vom Phenylthioharnstoff unserer Base, gelangt sind.

Ueber die Eigenschaften des Amidoacetals haben wir den Beobachtungen, die in den oben erwähnten Abhandlungen mitgetheilt sind, nur wenig nachzutragen. Das salzsaure Salz der Base kann man leicht rein und in langen Nadeln krystallisirt erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Amins mit der Säure sorgfältig neutralisirt und auf dem Wasserbade concentrirt; nur der geringste Ueberschuss an Säure führt die früher beobachtete Bräunung und hygroskopische Beschaffenheit des Salzurückstandes herbei. Das Pikrat der Base scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure in gelben, schwer löslichen Nadelchen ab, die bei 142—143° schmelzen. Die Untersuchung der physiologischen Wirkungen der Base hat Hr. Prof. Zuntz zur Zeit in Angriff genommen und soll über die Resultate derselben später berichtet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 616.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1481.



Man erhält diese Verbindung leicht und glatt beim Vermischen gleicher Theile Phenylsenföf und Amidoacetal; das ölige Gemenge erhitzt sich stark und erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, der in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol leicht, in Wasser und Ligroin nicht löslich ist. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in weissen Nadeln, die bei 96° schmelzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SO}_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
S	11.94	—	12.12	12.16 pCt.
N	10.44	10.80	—	— ,

#### Condensation des Acetylphenylthioharnstoffs.

Zur Ueberführung der Acetal- in die Aldehydgruppe wurde der Phenylthioharnstoff des Acetylamins mit der fünffachen Menge etwa 30 procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler eine halbe Stunde gekocht. Dabei bildet sich unter Abspaltung von Alkohol eine neue Verbindung, die beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt und auf Zusatz von Wasser noch reichlicher gefällt wird. Die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig reine Substanz stellt lange weisse Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte nur wenig löslich sind und sich auch in den meisten übrigen Lösungsmitteln in der Kälte nur wenig lösen. Der Körper, der bei 181° schmilzt, besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ .

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	61.36 <sup>2)</sup>	61.48	—	—	— pCt.
H	4.55	4.51	—	—	— ,
N	15.91	—	16.40	—	— ,
S	18.18	—	—	17.76	18.01 ,

<sup>1)</sup> Wir möchten vorschlagen den einwertigen Rest des Acetals  $(\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2)^1$  kurz Acetyl zu benennen; das Amidoacetal wäre dann als Acetylamin, die daneben entstehende sekundäre Base als Diacetylamin zu bezeichnen etc.

<sup>2)</sup> Da sich beim Erhitzen dieser Verbindungen sehr schwer verbrennliche Kohle abscheidet, musste diese wie alle folgenden Verbrennungen im Sauerstoffstrome ausgeführt werden.

Die Verbindung zeigt saure Eigenschaften, löst sich leicht in verdünnten wässrigen Alkalien, ist jedoch in wässrigem Ammoniak unlöslich. Aus vielen Metallsalzlösungen, theilweise auch aus schwach saurer Lösung werden unlösliche, meist noch beim Kochen mit Wasser beständige Metallsalze gefällt. So liefern Quecksilberoxydnitrat und Zinnchlorür weisse, Kupfersulfat schmutzig graue, Bleiessig gelbe, Silbernitrat schwach gelblich gefärbte Niederschläge.

Das Silbersalz wurde analysirt und erwies sich nach der Formel  $C_9H_7N_2S Ag$  zusammengesetzt.

Ber. für $C_9H_7N_2S Ag$	Gefunden
Ag 38.16	38.49 pCt.

Mit Platinchlorid liefert die alkoholische Lösung ein krystallinisches, tief roth gefärbtes Additionsproduct von der Zusammensetzung  $(C_9H_5N_2S)_2 PtCl_4$ .

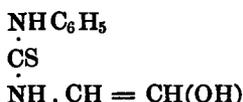
Ber. für $C_{18}N_{16}N_4S_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 28.25	28.29 pCt.
Cl 20.57	20.43 »

Eine Verbindung  $C_9H_5N_2S$  kann aus dem Acetalyphenylthioharnstoff, nur entsprechend der Gleichung:



unter Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol entstanden sein; es ist demnach die zunächst gebildete Aldehydgruppe sofort unter Wasseraustritt in Reaction getreten.

Für die Art der erfolgten Condensation boten sich mehrere Möglichkeiten. Zunächst war allerdings nach allen bisher in ähnlichen Fällen gemachten Beobachtungen zu erwarten, dass der Aldehyd in der tautomeren Form:



reagiren, also unter Abspaltung eines der leicht beweglichen Wasserstoffatome des Moleküls einen Ring mit doppelter Kohlenstoffbindung bilden würde. Dagegen mussten verschiedene Verbindungen entstehen, je nachdem der austretende Wasserstoff einer der beiden Imidogruppen, der Phenylgruppe oder der Hydrosulfürgruppe entstammte, letzteres falls nämlich der Thioharnstoff, wie so häufig, in einer der beiden tautomeren Formen:



in Reaction getreten war.

Der letztgenannten Auffassung gemäss wäre unsere Verbindung ein Thiazolderivat von der Formel:

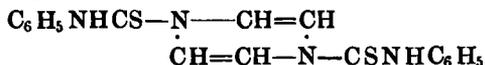


gewesen. Wir hatten einen solchen Verlauf der Reaction zunächst vermuthet, sahen unsere Vermuthung jedoch durch die Eigenschaften der Substanz, zumal die saure Natur derselben, für die bei Annahme dieser Constitution jede Erklärung fehlte, durchaus nicht bestätigt. Endgültig widerlegt wurde dieselbe durch eine inzwischen erschienene ausführlichere Arbeit von Hantzsch<sup>1)</sup> über die Verbindungen der Thiazolreihe.

Hantzsch's Angaben zeigen die völlige Verschiedenheit des von ihm auf einem anderen Wege erhaltenen Phenylamidothiazols, das wie zu erwarten eine starke Base darstellt, von der von uns beschriebenen Substanz; da nun derselbe nachgewiesen hat, dass sein Phenylamidothiazol die beiden oben dargestellten tautomeren Formen repräsentirt, sind beide Formeln für unsere Verbindung ausgeschlossen.

Ein Eingreifen des Aldehyds in die Orthostellung der Phenylgruppe erschien höchst unwahrscheinlich, da es zur Bildung eines siebengliedrigen Ringes geführt hätte; ebensowenig durfte man nach den bisherigen Erfahrungen die leichte Bildung eines dreigliedrigen Ringes erwarten, wie er entstanden sein würde durch Abspaltung des Wasserstoffatoms derjenigen Imidogruppe, die dem ursprünglichen Molekül des Acetylamins angehört.

Mehr Wahrscheinlichkeit hatte die Annahme, dass dieses Wasserstoffatom unter Zusammentritt zweier Molekeln und Bildung eines Ketinringes entsprechend der Formel:



reagirt hätte; eine solche Substanz würde aber nicht das einfache Molekulargewicht, auf das die Zusammensetzung des Silbersalzes hinwies, sondern das doppelte besitzen müssen. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode stellte indessen unzweifelhaft fest, dass unserer Verbindung die einfache Formel  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$  zukommt.

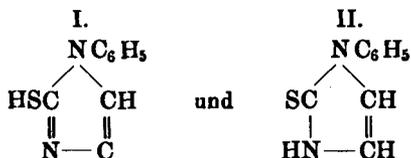
#### Molekulargewichtsbestimmung.

In 30.80 g Eisessig wurden 0.3476 g der Substanz eingetragen und hierdurch eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.25° C. bewirkt; auf Zusatz von weiteren 0.2535 g Substanz sank der Gefrierpunkt

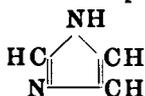
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 47.

insgesamt um  $0.44^{\circ}$  C. Aus der ersten Beobachtung berechnet sich das Moleculargewicht zu 176, aus der zweiten zu 173, statt zu 176, wie es die Formel  $C_9H_8N_2S$  verlangt.

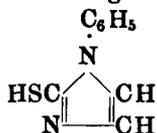
Nach alledem blieb nur noch die Annahme übrig, dass der Wasserstoff der anderen ursprünglich dem Molekül des Phenylsenföls angehörigen Imidogruppe in Reaction getreten war und zur Bildung einer Verbindung geführt hatte, für die, je nachdem der Thioharnstoff in der einen oder anderen tautomeren Form aufgetreten war, die beiden Formeln:



möglich erschienen. Es mag an dieser Stelle vorweggenommen werden, dass alle folgenden Versuche unzweideutig für diese Art der Condensation und die Mehrzahl der Fälle für die durch Formel I dargestellte Constitution unserer Verbindung sprechen. Sie ist demnach als ein am Stickstoff phenylirtes Mercaptan einer Base:



aufzufassen, welche zum Pyrrol in demselben Verhältnis steht wie z. B. das Pyridin zum Benzol. Für diese Körperklasse hat kürzlich Hantzsch<sup>1)</sup> den Namen Imidazole vorgeschlagen, den wir ebenso wie die von demselben Autor eingeführte Benennung der Substitutionsproducte je nach der Stellung durch  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mu$  und  $\nu$  gern acceptiren. Demnach müssen wir die Verbindung:



als  $\nu$ -Phenylimidazolyl- $\mu$ -mercaptan bezeichnen.

In der That zeigt nun diese Verbindung den ausgesprochenen Charakter eines Mercaptans, denn erst die Annahme einer Hydro-sulfürgruppe erklärt angezungen die saure Natur derselben; zwar kann auch der an Stickstoff gebundene Wasserstoff häufig mehr oder minder aciden Charakter zeigen, aber es sind bisher keine Imidoverbindungen bekannt geworden, die gegen Wasser beständige Alkalisalze zu liefern im Stande wären. Ferner giebt die beschriebene Verbindung Metallsalze, die in der Farbe wie im chemischen Ver-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 4.

halten den gewöhnlichen Mercaptiden ausserordentlich ähnlich sind, und zeigt die für Merkaptane charakteristische Eigenschaft, mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte augenblicklich schweflige Säure zu entwickeln. Diese Beobachtung ist um so beweiskräftiger, als sowohl die Ausgangssubstanz wie die weiter unten beschriebenen Derivate mit concentrirter Schwefelsäure selbst in der Hitze keine schweflige Säure bilden, sofern sie nicht selbst die unveränderte Hydro-sulfürgruppe enthalten.

*p*-Phenyl-imidazoly- $\mu$ -methylsulfid und -sulfon.

Eine endgültige Entscheidung darüber, ob das ersetzbare Wasserstoffatom unserer Annahme gemäfs an den Schwefel gebunden war oder nicht, musste die Einführung eines Alkylrestes an die Stelle desselben liefern. Es wurden deshalb moleculare Mengen von Mercaptan und Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Nach dem Abdunsten der Hauptmenge des Alkohols schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, das nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator zu einem Krystallkuchen erstarrte. Diese Substanz, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und den meisten übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in feinen, weissen, bei 54° schmelzenden Krystallnadeln gefällt und besitzt die erwartete Zusammensetzung  $C_9H_7N_2SCH_3$ ; eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S$	Gefunden
S 16.84	16.73 pCt.

Die Verbindung ist eine wohl charakterisirte Base, löst sich in verdünnten Säuren leicht auf und wird aus der sauren Lösung durch Alkali unverändert gefällt. Das Nitrat ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung in feinen, weissen Nadeln aus. Mit Platin- und Goldchlorid giebt die Lösung dar Base amorphe Niederschläge, die nicht analysirt wurden, da das in Wasser und Alkohol schwer lösliche, aus heissem Alkohol in grossen, gelben Nadeln krystallisirende Pikrat der Base mehr zur Untersuchung einlud; eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
S 7.64	7.77 pCt.

War das oben beschriebene Condensationsproduct ein Mercaptan, so musste die methyilirte Verbindung ein Sulfid vorstellen; dafür sprachen einmal ihre basischen Eigenschaften, denn nach dem Ersatz der säurebildenden Hydrosulfür- durch die neutrale Methylsulfürgruppe musste der basische Charakter des stickstoffhaltigen Kerns wieder zur Geltung kommen. Ferner durfte man dann erwarten, dass sich die

Substanz wie alle Sulfide zum zugehörigen Sulfon oxydiren liess. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe in einem erheblichen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Es schieden sich einige Oeltröpfchen ab, die sich beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser stark vermehrten und alsbald erstarrt, einen in Wasser schwer, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslichen, gegen Alkalien und Säuren indifferenten Körper darstellten. Die aus verdünntem heissen Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirende Substanz schmilzt bei 115—116° und besitzt, wie eine Schwefelbestimmung zeigte, die Zusammensetzung des erwarteten Sulfons  $C_9H_7N_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ .

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2SO_2$	Gefunden
S 14.41	14.62 pCt.

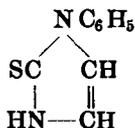
Durch die Gewinnung dieses durch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften wohlcharakterisirten Sulfons scheint uns die oben dargelegte Auffassung von der Constitution des aus Acetylphenylthioharnstoff erhaltenen Condensationsproductes zur Evidenz erwiesen.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf $\nu$ -Phenylimidazolyl- $\mu$ -mercaptan.

Zu der Methylverbindung, die durch die Oxydation zum Sulfon als Sulfid erwiesen worden ist, kann man auch auf einem anderen Wege gelangen. Lässt man nämlich die alkoholische Lösung des Mercaptans mit Jodmethyl 24 Stunden in der Kälte stehen, so fällt Aether aus der Lösung ein in weissen Nadeln krystallisirtes Additionsproduct, das nach dem Abfiltriren, Waschen mit Aether und Trocknen im Dampfbade völlig rein ist und bei 152° schmilzt; die Jodbestimmung zeigt, dass auf ein Molekül Mercaptan ein Molekül Jodmethyl addirt ist.

Ber. für $C_{10}H_{11}N_2SJ$	Gefunden
J 39.81	39.83 pCt.

Aus der wässrigen Lösung des Jodides fällt Alkali eine Base, die sich als identisch erwies mit dem vorbeschriebenen Sulfid, das durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriummercaptid erhalten worden war; es ist also auch unter diesen Umständen die Anlagerung des Alkyljodides am Schwefel und nicht am Stickstoff erfolgt. Zur Erklärung dieser Beobachtung kann man die Annahme nicht umgehen, dass unser Mercaptan ebenso wie die Körperklasse der Thioharnstoffe auch in der oben durch Formel II dargestellten tautomeren Form:





zunächst das Mercaptan zur Sulfosäure oxydirt und dann diese durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf oder Einschliessen mit Salzsäure bei 150° in Schwefelsäure und die freie Base gespalten werden, entsprechend der Gleichung  $X \cdot SO_3 + H_2O = X \cdot H + H_2SO_4$ . Der Versuch hat gezeigt, dass nicht nur diese Oxydation ausserordentlich glatt verläuft, sondern auch die gebildete Sulfosäure so unbeständig ist, dass die gewünschte Spaltung schon unter den bei der Oxydation vorhandenen Reactionsbedingungen eintritt.

Wird nämlich das Mercaptan mit mässig verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade digerirt, so geht es langsam in Lösung. Nach einigen Stunden ist die Oxydation beendet und man kann die Flüssigkeit nun auf dem Wasserbade eindampfen, ohne eine weitergehende Oxydation durch die überschüssige Salpetersäure befürchten zu müssen. Es hinterbleibt hierbei ein Brei von langen, weissen Nadeln, die nicht die erwartete Sulfosäure, sondern das Nitrat einer schwefelfreien Base darstellen, während im Rückstande sich nebenher freie Schwefelsäure nachweisen liess. Die freie Base scheidet sich auf Zusatz von Alkali zu der salpetersauren Lösung als schweres nicht erstarrendes Oel ab, das nach dem Trocknen über Kali bei 276° (uncorr.) völlig constant und unzersetzt destillirt. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_8N_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	75.00	74.87	75.01	—	pCt.
H	5.55	5.77	5.79	—	»
N	19.44	—	—	19.33	»

Die in Wasser unlösliche, mit den meisten übrigen Lösungsmitteln mischbare Base bildet meist leicht lösliche Salze. Dagegen ist das Pikrat in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich und wird aus heissem Alkohol in gelben, bei 152° schmelzenden, verfilzten Nadelchen erhalten. Das Chloroplatinat scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur sauren Lösung in dünnen, rotgelben Blättchen aus, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind und sich daraus umkrystallisiren lassen. Das Salz, das bei 201—202° zusammensintert, um sich einige Grade höher unter Gasentwicklung zu verflüssigen, lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

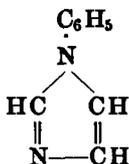
	Berechnet für $(C_9H_8N_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	31.02	30.96	—	—	—	pCt.
H	2.58	2.61	—	—	—	»
N	8.04	—	—	—	—	»
Pt	27.90	—	28.02	27.98	—	»
Cl	30.47	—	—	—	30.36	»

Es wurde auch das Golddoppelsalz der Base zur Analyse dargestellt; dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid aus der

sauren Lösung in zeisiggelben Kryställchen ab, die ebenfalls in heissem Wasser löslich sind. Die Goldbestimmung ergab:

Ber. für $(C_9H_8N_2)HAuCl_4$	Gefunden
Au 31.41	31.16 pCt.

Aus den Analysen folgt für die freie Base die Zusammensetzung des Phenylimidazols  $C_9H_8N_2$ ; es ist also in der That die Hydrosulfürgruppe des Mercaptans durch Wasserstoff ersetzt worden und der so gewonnenen Verbindung kommt demnach die Formel



zu.

Das Phenylimidazol addirt Jodmethyl unter starker Erhitzung. Das Additionsproduct bildet einen nicht krystallisirenden, im Wasser leicht löslichen Syrup, dessen Lösung auf Zusatz von verdünnter Alkalilösung völlig klar bleibt, mit concentrirter dagegen das unveränderte Jodmethylat abscheidet, so dass, wie es die Constitution der Base verlangt, das Additionsproduct in der That das Salz einer quaternären Base darstellt.

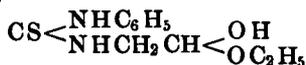
Bevor wir den Bericht über die bisher erhaltenen experimentellen Ergebnisse abbrechen, mag noch eine eigenthümliche Verbindung Erwähnung finden, die durch die Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure auf den Acetalyphenylthioharnstoff entsteht und ein Zwischenproduct zwischen diesem und dem daraus durch Condensation erhaltenen Imidazol darstellt.

Trägt man den feinvertheilten Thioharnstoff langsam in gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure ein, so löst er sich unter mässiger Temperaturerhöhung klar auf. Beim Eintragen der Lösung in kaltes Wasser findet eine Abscheidung nicht statt, dagegen fällt Alkali aus der sauren Lösung ein schwach gelbliches Oel, das nach kurzer Zeit erstarrt. Die entstandene Verbindung ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und dem meisten andern Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem heissem Alkohol in verfilzten weissen Nadeln, die bei  $94^\circ$  schmelzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2SO_2$	I.	II.	III.	IV.	
C	55.00	54.68	55.00	—	—	pCt.
H	6.67	6.67	6.74	—	—	›
S	13.33	—	—	13.29	—	›
N	11.67	—	—	—	12.03	›
O	13.33	—	—	—	—	›

Der Körper unterscheidet sich also in der Zusammensetzung vom Thioharnstoff um  $C_2H_4$ , ist demnach augenscheinlich durch Eintritt einer Hydroxylgruppe an die Stelle einer Oxäthylgruppe des Acetals entstanden.

Die Verbindung



zeigt noch die Eigenschaften der Thioharnstoffe, giebt z. B. mit Silber- und Quecksilbernitrat die für diese Körperklasse charakteristischen Niederschläge. Dagegen verhält sie sich gegen Säuren wie eine Base und bildet Salze, die sich von einem um ein Molekül Wasser ärmeren Körper  $C_{11}H_{16}N_2SO$  ableiten. So fällt Platinchlorid aus der salzsauren Lösung ein gelbes krystallinisches Doppelsalz; zwei Platinbestimmungen mit Salzen verschiedener Darstellung ergaben statt der erwarteten Zusammensetzung  $(C_{11}H_{16}N_2SO)_2H_2PtCl_6$  die Zusammensetzung  $(C_{11}H_{14}N_2SO)_2H_2PtCl_6$ .

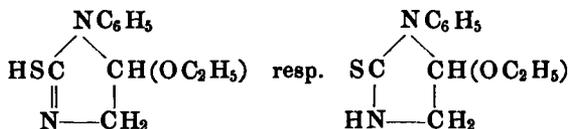
	Berechnet		Gefunden	
für $(C_{11}H_{16}N_2SO)_2H_2PtCl_6$	für $(C_{11}H_{14}N_2SO)_2H_2PtCl_6$		I.	II.
Pt	21.87	22.80	23.03	23.05 pCt.

Auch das Pikrat der Base lässt sich leicht rein erhalten durch Fällen der alkoholischen Lösung mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung; dabei scheidet sich das Salz in verfilzten, gelben Nadelchen aus, die in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind und bei  $190^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Auch hier zeigte die Analyse, dass das Pikrat einer um ein Molekül Wasser ärmeren Base  $C_{11}H_{14}N_2SO$  vorlag.

	Ber. für $C_{17}H_{17}N_5SO_8$	Gefunden		
		I.	II.	
C	45.23	45.01	—	pCt.
H	3.75	3.72	—	>
N	15.42	—	—	>
S	7.07	—	7.30	>
O	28.19	—	—	>

Es scheint demnach, dass unter dem Einfluss von Säuren die an Stelle der Oxäthyl- getretene Hydroxylgruppe sich mit einem der leicht ersetzbaren Wasserstoffatome des Moleküls als Wasser abspaltet und erst dem so entstandenen ringförmigen Gebilde die basischen Eigenschaften zukommen, die für einen wahren Thioharnstoff kaum zu erklären wären. Da nun aus der Base sowohl beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $100^\circ$  unter Abspaltung von Chloräthyl, wie beim Kochen mit etwa 30procentiger Schwefelsäure das weiter oben beschriebene Imidazol entsteht, so muss die Wasserabspaltung schon hier in der gleichen Art erfolgt sein, wie wir sie für das Endproduct des Conden-

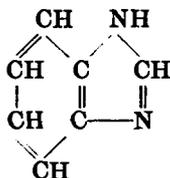
sationsvorganges erwiesen haben und der den Salzen zu Grunde liegenden Base kommt die Formel



zu.

Da nun ganz allgemein die ringförmige Bindung gesättigter Kohlenstoffatome nicht die gleiche Beständigkeit zeigt, wie sie für die Ringe mit alternirenden Doppelbindungen charakteristisch ist, so erscheint es wohl erklärlich, dass auch hier schon in der Kälte durch Alkali der Ring gesprengt und die Base so unter Wasseraufnahme in den hydroxylierten Thioharnstoff zurückverwandelt wird.

Die Körperklasse der Imidazole ist unter den Verbindungen von mit Sicherheit bekannter Constitution ausser vereinzelt andern bisher nur durch eine grössere Gruppe complicirter Derivate vertreten; es gehören ihr nämlich die Anhydrobasen an, die durch Condensation der Orthodiamine mit Fettsäuren erhalten worden sind und die als Substitutionsproducte eines, von Hantzsch als Benzimidazol bezeichneten Körpers aufgefasst werden müssen, dem die Formel



zukommt.

Ferner würden aber nach einer freilich stark bestrittenen<sup>1)</sup> Auffassung<sup>2)</sup> auch die grosse Klasse der Glyoxaline zu den Imidazolen zu rechnen sein. Da das in der Imidgruppe substituirte Phenylglyoxalin bisher nicht erhalten worden ist, konnte die Frage nicht bereits durch einen Vergleich mit unserm  $\nu$ -Phenylimidazol entschieden werden; wir erwarten jedoch auf dem gleichen Wege der uns zu dieser Verbindung geführt auch vom Acetalylmethylthioharnstoff aus zum  $\nu$ -Methylimidazol zu gelangen, dessen Identität oder Nichtidentität mit dem bekannten Methylglyoxalin vielleicht über die Berechtigung dieser Auffassung entscheiden dürfte.

Vorläufige Versuche lassen es uns ferner sehr wahrscheinlich erscheinen, dass ebenso wie die Condensation eines Acetalylthioharnstoffs zum Mercaptan des Imidazols geführt hat, so die Condensation

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. Chem. Pharm. 214, 325.

<sup>2)</sup> Japp, diese Berichte XV, 2419.

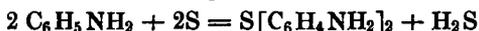
der Oxyharnstoffe und Guanidine zu Phenolen resp. Amidverbindungen des Imidazols führen werden. Wir gedenken die Untersuchung substituierter Amidoacetale nach dieser und nach anderen Richtungen hin fortzuführen und bitten daher die geehrten Fachgenossen uns dieses Arbeitsgebiet auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Berlin, im Februar 1889.

**120. Richard Anschütz und Gustav Schultz; Ueber das Verhalten einiger primärer, aromatischer Amine gegen Schwefel.**

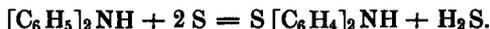
(Eingegangen am 1. März.)

Bekanntlich haben Merz und Weith<sup>1)</sup> gezeigt, dass durch Einwirkung von Schwefel auf Anilin bei 140° das bei 105° schmelzende Thioanilin gemäss der Gleichung:



entsteht. Das Thioanilin ist also eine Diamidoverbindung, dabei eine zweisäurige Base, die bei der Acetylierung in eine bei 215° schmelzende Diacetylverbindung übergeht.

Analog wirkt Schwefel auf Diphenylamin<sup>2)</sup>:



In beiden Fällen ist der mit Stickstoff verbundene Wasserstoff nicht von Schwefel angegriffen worden.

Ausser dem Anilin haben Merz und Weith auch das *p*-Toluidin mit Schwefel behandelt und gezeigt, dass es bei 140° noch leichter wie das Anilin in eine Thiobase verwandelt wird. Es entsteht das dem Thioanilin entsprechende, bei 103—103.5° schmelzende Thio-*p*-toluidin, welches ebenfalls eine zweisäurige Base ist.

Erhitzt man dagegen das *p*-Toluidin mit der nöthigen Menge Schwefel auf 180—200°, so werden nicht nur Wasserstoffatome des Benzolrestes resp. von Methylgruppen, sondern auch von einer Amidogruppe aus dem offenbar intermediär entstehenden Thio-*p*-toluidin in Form von Schwefelwasserstoff abgespalten. Es lässt sich eine Verbindung isoliren, die vier Wasserstoffatome weniger enthält als das Thio-*p*-toluidin:  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ , also nach der Formel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$  zusammengesetzt ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 393.

<sup>2)</sup> Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 230, 77.