

Durch Kaliumpermanganat wird das Cytisin leicht oxydirt, und es entsteht eine in Aether unlösliche, syrupförmige Säure, deren Untersuchung uns gleichfalls noch beschäftigt. Wir werden weitere Mittheilungen demnächst folgen lassen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, 25. Januar 1891.

46. C. Avenarius: Umlagerung von Alkylthiosinaminen und Alkylallylsulfosemicarbaziden in isomere Basen.

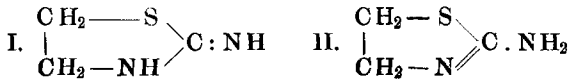
[Aus dem Berl. Univ.-Labor. No. DCCCIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

(Eingegangen am 26. Januar.)

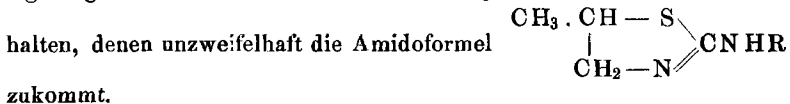
I. Thiosinamine.

Im vergangenen Jahre hat S. Gabriel¹⁾ durch Einwirkung von Rhodankalium auf bromwasserstoffsäures Bromäthylamin nicht den erwarteten Bromäthylthioharnstoff, sondern eine neue, diesem isomere Base erhalten; Allylthioharnstoff giebt nach seinen Versuchen beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure ebenfalls eine isomere Base. Für die neuen Basen aus Bromäthylamin werden die Formeln



aufgestellt; eine sichere Entscheidung zwischen beiden wird nicht getroffen, doch scheint die Formel I den Vorzug zu verdienen.

Von B. Prager²⁾ wurden alsdann auf analogem Wege durch Umlagerung von aromatisch substituirtten Allylthioharnstoffen Basen erhalten, denen unzweifelhaft die Amidoformel



Im Folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, die ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Gabriel unternommen habe. Ich versuchte einige aliphatisch substituirtte Allylthioharnstoffe nach Maassgabe der von Gabriel und Prager gemachten Beobachtungen umzulagern. Ich will eine Beschreibung der angewandten Thiosinamine, soweit sie noch nicht bekannt sind, voranschicken.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1139, 2984.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2991.

Methylthiosinamin, $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHC}_3\text{H}_5$

wurde durch Zusammenbringen von Methylamin und Allylsenföf erhalten. Am zweckmässigsten verwendet man das käufliche, wässerige Methylamin, welches bedeutend wohlfeiler und bedeutend bequemer zu handhaben ist, als die flüchtige, wasserfreie Base. Die beiden Flüssigkeiten werden vorsichtig unter Vermeidung einer zu heftigen Reaction in ein Schiessrohr gebracht und nach dem Verschliessen des Rohres unter Abkühlung durch einander gemischt. Um die Reaction zu vervollständigen, erhitzt man noch kurze Zeit auf 100° . Ein Ueberschuss von Allylsenföf wird leicht mit Wasserdämpfen abgeblasen. Das Reactionsproduct ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das beim Erkalten zu einer sehr schön krystallisirten Masse erstarrt, welche bei 46° schmilzt.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
C	46.15	45.66 pCt.
H	7.69	7.91 »
S	23.84	23.92 »

Das Methylthiosinamin ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Aethylthiosinamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCSNHC}_3\text{H}_5$.

Hinterberger¹⁾ hat diesen Körper als ein braunes Oel beschrieben, ihn jedoch nicht analysirt.

Ich stellte die Aethylverbindung analog dem Methylkörper dar und erhielt sie in schönen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 41° . Es zeigt die gleichen Lösungsverhältnisse, wie das Methylthiosinamin.

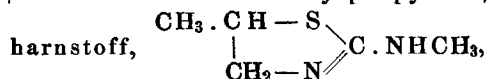
Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
S	22.22	22.24 pCt.

Propylthiosinamin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCSNHC}_3\text{H}_5$

wurde durch Eintröpfeln von wasserfreiem Propylamin in die ätherische Lösung der berechneten Menge Allylsenföf bereitet. Hierauf kocht man zur Vertreibung des überschüssigen Allylsenföfes mit Wasser. Wendet man die genügende Menge Wasser an, so entsteht eine klare Lösung und beim Erkalten krystallisirt der Propylkörper in schönen,

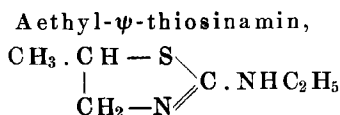
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 83, 346.

Methyl- ψ -thiosinamin oder Methylpropylen- ψ -thio-

5 g des Methylthiosinamines wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein schwacher Druck und Geruch nach Schwefelwasserstoff. Trotz der hierdurch angezeigten geringen Zersetzung ist die Reaction eine quantitative zu nennen, da 4.8 g der isomeren Base erhalten wurden. Der Röhreninhalt wurde in einer Schale auf dem Wasserbade stark eingedampft; er erstarrte bei mehrtägigem Stehen im Exsiccator nicht. Das Product wurde in einem Scheidetrichter mit starker Kalilauge versetzt. Es schied sich ein gelbes Oel ab, das nach dem Trocknen mit Aetzkali destillirt wurde. Der Siedepunkt liegt bei 228°; das Destillat erstarrt in der Vorlage zu langen, farblosen Nadeln, die einen stark basischen Geruch besitzen. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn schmelzen die Krystalle bei 57°. Eine Stickstoffbestimmung ergab die folgenden Zahlen:

Ber. für C ₅ H ₁₀ N ₂ S	Gefunden
N 21.54	21.35 pCt.

Das schwerlösliche Pikrat zeigt einen Schmelzpunkt von 147°.



wird ebenso, wie das Homologe bereitet. Das Chlorhydrat erstarrte auch hier nicht. Die Base besitzt ebenfalls einen unangenehm fischartigen Geruch. Sie siedet unzersetzt gegen 230°. Aus Ligroïn umkrystallisirt, zeigen die feinen Nadeln einen Schmelzpunkt von 63°.

Die Analysen lieferten folgende Werthe:

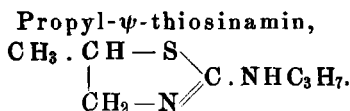
Ber. für C ₁₂ H ₁₅ N ₅ O ₇ S	Gefunden
C 50.00	49.74 pCt.
H 8.33	8.36 >
N 19.45	19.49 >
S 22.22	22.37 >

Die Zusammensetzung des Chlorhydrates wurde durch Titration bestimmt. Zur Sättigung von 1.565 g Base wurden 10.82 ccm Normalsalzsäure verbraucht. Hieraus ergibt sich für das Chlorhydrat die Formel C₆H₁₂N₂S · HCl.

Das schwerlösliche Pikrat schießt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in feinen, goldgelben Nadelchen an, die einen Schmelzpunkt von 143° zeigen und bei der Analyse folgende Werthe lieferten:

Ber. für $B_{12}H_{15}N_5O_7S$	Gefunden
N 18.75	19.02 pCt.

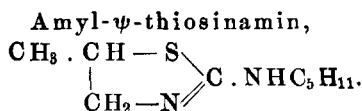
Das Platindoppelsalz ist ebenfalls schwerlöslich.



Durch Umlagerung des Propylthiosinamins erhielt ich ein gelbes Oel von stark basischem Geruch, dass bei etwa 237° siedete. In festem Zustande habe ich die Base nicht erhalten können. Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab:

Ber. für $C_7H_{14}N_2S$	Gefunden
N 20.38	20.12 pCt.

Die Base bildet ein gut krystallisirtes Platindoppelsalz und ein Pikrat vom Schmelzpunkte 123° .

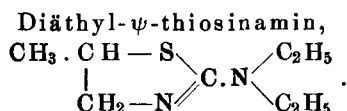


Durch Umlagerung des entsprechenden Harnstoffes entsteht eine Base von widrigem Geruch. Sie siedet bei 267° . Nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator erstarrte die Base zu einem weissen Krystallfilz. Die Krystalle schmolzen bei 32° .

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_9H_{18}N_2S$	Gefunden
S 17.21	17.43 pCt.

Tertiäre ψ -Thiosinamine.



Das von Gebhardt ¹⁾ beschriebene, bei 55° schmelzende Diäthylthiosinamin liefert bei der Umlagerung ebenfalls eine starke, widerlich riechende Base, die bei 226° (Quecksilber ganz im Dampf) siedet und ein völlig farbloses Oel ist.

Bei der Analyse ergab die Base folgende Zahlen:

Ber. für $C_9H_{18}N_2S$	Gefunden
S 18.60	18.95 pCt.

Zur Sättigung von 0.7877 g der Base wurden 4.5 ccm (statt 4.6 ccm) Normalsalzsäure verbraucht, somit ist das Chlorhydrat $C_8H_{16}N_2S \cdot HCl$.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3038.

Es ist dies ein gut krystallisirter, sehr hygroskopischer Körper, der bei 67° schmilzt. Er ist in Wasser und anderen Lösungsmitteln, ausser Aether, sehr leicht löslich, ich konnte ihn daher nicht umkrystallisiren.

Eine Analyse des auf Thon im Exsiccator getrockneten Körpers ergab:

Ber. für $C_9H_{17}N_2SJ$	Gefunden
J 38.96	39.15 pCt.

Behandelt man das Jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd und schüttelt das Reactionsproduct mit Aether aus, so erhält man ein schwach gelblich gefärbtes Oel, dass halogenfrei ist und einen äusserst starken, an Hummer erinnernden Geruch besitzt.

Die Analyse des Körpers ergab einen geringeren Wasserstoffgehalt, als ihn die quaternäre Base verlangt:

Berechnet	Gefunden	
für $C_9H_{16}N_2S \cdot CH_3(OH)$	I.	II.
C 55.55	55.39	56.06 pCt.
H 9.26	8.87	8.89 »

Die Oxydation des Piperyl- ψ -thiosinamins.

4 g des salzsauren Salzes der Base löste man in 200 g Wasser und leitete bis zur Sättigung Chlor ein. Nach dem Eindampfen bestand der Rückstand aus einer dunkelbraunen Schmiere, die nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator zu einem Krystallbrei gestand. Diesen strich man auf Thon und trocknete ihn im Exsiccator mehrere Tage lang. Die vom Thon abgelöste Masse wurde mit absolutem Alkohol längere Zeit gekocht, der unlösliche Rückstand abfiltrirt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen, dann in Wasser gelöst und mit Thierkohle bis zum Verschwinden der Gelbfärbung gekocht. Das farblose Filtrat setzte beim Einengen der Lösung schneeweisse Krystalle ab, die, nach dem Absaugen und Auswaschen mit etwa 50 procentigem Alkohol, sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop (schöne, rhombische Täfelchen) und durch die folgende Analyse als β -Methyltaurin erwiesen:

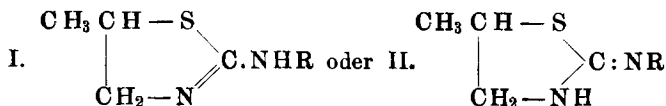
Ber. für $C_9H_7NSO_3$	Gefunden
S 23.02	23.03 pCt.

Die Reaction ist also, wie erwartet, verlaufen.

Aethylierung des Aethyl- ψ -thiosinamins.

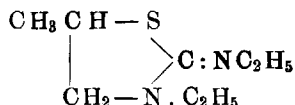
Nachdem durch die Oxydation der Piperylbase die durch das Schwefelatom bewirkte Ringschliessung von Neuem nachgewiesen war, handelte es sich noch um die Entscheidung, ob die aus dem alipha-

tischen Monoalkylthiosinamin¹⁾, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHX}$ hervorgegangenen ψ -Thiosinamine die Formel:



besäßen.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf die Monoäthylbase konnte hierüber Licht verbreiten, denn wenn die Imidoformel (II) die richtige ist, so sollte eine der oben beschriebenen Diäthylbase isomere Verbindung von der Constitution

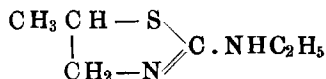


entstehen.

Trifft dagegen die Formel I zu, so sollte eine mit der oben beschriebenen Diäthylbase identische Base sich bilden.

Es wurden 5-g der Monoäthylbase mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl versetzt und im geschlossenen Rohr eine Zeit lang auf 100° erwärmt. Hierauf erhitzte man das Reactionsproduct zur Vertreibung des Ueberschusses an Jodäthyl auf dem Wasserbade. Der Rückstand gab auf Zusatz von starker Kalilauge ein gelbes Oel, das nach dem Trocknen mit Aetzkali bei 226° (Quecksilber ganz im Dampf) siedete.

Nach ihrem Siedepunkt zu urtheilen und vor allem nach dem Schmelzpunkt ihres Pikrates (99°) erscheint die so erhaltene Base identisch mit dem oben beschriebenen Diäthyl- ψ -thiosinamin; es dürfte mithin für die Aethylbase die Amidformel



zu wählen sein.

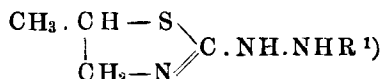
Die für die Aethylbase ermittelte Constitution ist sicherlich auch den übrigen in vorliegender Abhandlung beschriebenen, aliphatischen Alkyl- ψ -thiosinaminen zuzuschreiben; letztere leiten sich mithin, ebenso wie die von Prager (l. c.) untersuchten aromatischen Alkylthiosinamine der Formel I entsprechend vom Amidothiazolin ab.

¹⁾ Für die aus Dialkylthiosinaminen, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NXY}$ (wie Diäthylthiosinamin oder Piperylthiosinamin) hervorgehenden Basen ist selbstverständlich nur die dem Schema I entsprechende Constitution anzunehmen.

II. Sulfosemicarbazide.

Bringt man moleculare Menge Hydrazin und Senföl zusammen, so entstehen bekanntlich Thioharnstoffe, welche, da sie statt einer Amidogruppe den Complex $\text{HN}-\text{NHR}$ enthalten, von E. Fischer Sulfosemicarbazide genannt worden sind.

Es war zu versuchen, ob diese Allylsulfosemicarbazide analog den oben beschriebenen Thiosinaminen durch moleculare Umlagerung in ringförmig constituirte Basen von der Formel



übergehen würden.

Im Folgenden mag zunächst eine kurze Beschreibung der von mir zu diesen Versuchen verwandten symmetrischen Allylsulfosemicarbazide folgen, über die ich Angaben in der Literatur nicht habe finden können.

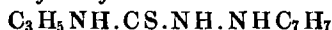
Phenylallylsulfosemicarbazid²⁾,

Unter Eiskühlung wurden in einem Kölbchen moleculare Mengen von Allylsenföl und Phenylhydrazin gemischt. Da die bei der Reaction auftretende Wärmeentwicklung eine sehr bedeutende ist, muss man die Mischung langsam vornehmen. Nach beendeter Reaction erwärmt man den entstandenen Syrup noch etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade, erhitzt dann mit dem doppelten Volumen heissen Alkohols und lässt über Nacht stehen. Die Masse erstarrt dann völlig zu einem Filz weisser, nadelförmiger Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein erhalten werden. Sie zeigen einen Schmelzpunkt von 118° , sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$	Gefunden	
C	57.97	58.30	— pCt.
H	6.28	6.50	— »
N	20.29	20.35	— »
S	15.46	15.91	14.90 »

o-Tolylallylsulfosemicarbazid,



wird auf analoge Weise erhalten, nur kann man hier das Hydrazin schneller eintragen, da die Wärmeentwicklung nicht so heftig ist.

¹⁾ Die zweite, nach den vorangehenden Versuchen weniger wahrscheinliche Formel ist der Uebersichtlichkeit halber nicht mit angeführt.

²⁾ Dieser Körper ist kürzlich von Dixon (Chem. Soc. 1890, I, 257—267) dargestellt worden.

Der Körper krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 105°, zeigt die gleiche Löslichkeit, wie die Phenylverbindung; ein minder reines, rosa gefärbtes, jedoch noch gut krystallisiertes Product kann man durch vorsichtiges Ausfällen der alkoholischen Mutterlaugen mit Wasser erhalten.

Eine Schwefelbestimmung ergab die folgenden Werthe:

Ber. für C ₁₁ H ₁₅ N ₃ S	Gefunden
S 14.48	14.03 pCt.

p-Tolylallylsulfosemicarbazid, analog dem Vorhergehenden bereitet, bildet weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 128°.

Analyse:

Ber. für C ₁₁ H ₁₅ N ₃ S	Gefunden
N 19.00	19.31 pCt.

β -Naphthylallylsulfosemicarbazid. Weisser, schwach bläulich gefärbter Krystallfäz vom Schmelzpunkt 155°.

Eine Schwefelbestimmung ergab die Zahlen:

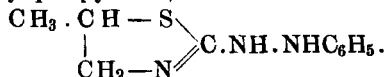
Ber. für C ₁₄ H ₁₅ N ₃ S	Gefunden
N 12.45	12.14 pCt.

Umlagerung der Sulfosemicarbazide.

Beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° gehen die eben beschriebenen Verbindungen in ihre Isomere über.

Dies sind schwache Basen, die nur schwierig krystallisirt erhalten werden können. Sie sind in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslich. Die Basen geben meist schwer lösliche Pikrate, Platin- und Golddoppelsalze. Die beiden letzteren jedoch zersetzen sich schon beim Erwärmen unter Grünfärbung.

Phenylpropylen- ψ -sulfosemicarbazid,



12 g Phenylallylsulfosemicarbazid wurden mit 30 ccm rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäss 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich an den Gefässwänden sternförmig gruppirte Krystalle von rosarother Farbe angesetzt, die sich leicht in Wasser lösen; der Schmelzpunkt ist 202°. Es liegt das Chlorhydrat der neuen Base vor:

Ber. für C ₁₀ H ₁₄ N ₃ SCl	Gefunden
Cl 14.9	14.8 pCt.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak, so fällt die Base als eine klebrige Schmiere aus. Nimmt

man die Fällung in verdünnter, etwa 50° warmer Lösung vor, so erhält man die Base in flockigem Zustande. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wird nun im Exsiccator getrocknet und in siedendem Ligroin gelöst.

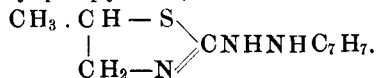
Nach längerem Stehen scheiden sich dann schwach gelb gefärbte Blättchen der reinen bei 93° schmelzenden Base ab. Dieselben wurden analysirt und lieferten folgende Zahlen:

Ber. für C ₂₀ H ₁₃ N ₃ S	Gefunden
C 57.97	58.26 pCt.
H 6.28	6.79 »
N 20.29	20.14 »
S 15.46	15.14 »

Das pikrinsaure Salz ist schwerlöslich und schmilzt bei 167°.

Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₆ SO ₇	Gefunden
H 19.2	18.92 pCt.

o-Tolylpropylen- ψ -sulfosemicarbazid,



Ihr salzsaures Salz ist gleich dem der Phenylbase rosagefärbt und lässt in wässriger Lösung auf Zusatz von Ammoniaklösung die freie Base als bräunliche Schmiere fallen. Es ist mir nicht gelungen, dieselbe in den krystallinischen Zustand überzuführen.

Das Pikrat, das gegen 160° sinterte, ergab bei der Analyse:

Ber. für C ₁₇ H ₁₈ N ₆ SO ₇	Gefunden
N 18.62	18.34 pCt.

p-Tolylpropylen- ψ -sulfosemicarbazid.

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt beim Erkalten aus der heissen, wässrigen Lösung. Auf Zusatz von Ammoniak fällt die freie Base aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates als flockiger Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die freie Base in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 133°:

Ber. für C ₁₁ H ₁₅ N ₃ S	Gefunden
N 19.00	18.84 pCt.

β -Naphthylpropylen- ψ -sulfosemicarbazid.

Das salzsaure Salz wurde durch Versetzen der heiss gesättigten wässrigen Lösung mit rauchender Salzsäure in krystallisirtem Zustande gefällt. Das so gereinigte Chlorhydrat giebt auf Zusatz von Ammoniak einen flockigen Niederschlag der Base, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gegen 160° unter vorangegangener Sinterung schmolz:

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$	Gefunden
C 65.37	65.45 pCt.
H 5.84	5.92 »

Oxydation des Phenylpropylen- ψ -sulfosemicarbazides.

Die Oxydation der ψ -Sulfosemicarbazide muss zum β -Methyltaurin führen, wenn die Base den ψ -Thiosinaminen analog constituirt sind.

5 g des Chlorhydrates der Phenylbase wurden unter Umschütteln mit 1500 ccm Bromwasser versetzt und zunächst auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Der nach völligem Verdampfen zurückbleibende braune Syrup wurde mit etwas 96 procentigem Alkohol versetzt, im Exsiccator längere Zeit stehen gelassen und die krystallinische Ausscheidung nach dem Abfiltriren mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Den Rückstand krystallisirte man hierauf aus sehr wenig Wasser um. Die erhaltenen Krystalle zeigten völlig den Habitus des β -Methyltaurins und lieferten bei der Analyse:

Ber. für $C_3H_9NSO_3$	Gefunden
C 25.89	26.30 pCt.
H 6.47	6.25 »
S 23.02	23.30 »

Bei einem anderen Versuche gelang es bei der Oxydation mit Bromwasser eine körnige Ausscheidung zu erhalten. Aus ihr sublimirte gegen 150^0 ein gelber Körper, der jedoch in so geringer Menge auftrat, dass er nicht näher untersucht werden konnte.

47. Alfred Delisle: Ein neuer Kaliapparat zur Benutzung bei Elementaranalysen.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Die günstige Beurtheilung, welche einem nun schon vor nahezu Jahresfrist nach meinen Angaben verfertigten Kaliapparat seitens einiger mir nahestehenden Fachgenossen zu Theil geworden ist, veranlasst mich, denselben auch weiteren Kreisen bekannt zu geben.

Der neue Apparat, dessen mittlerer Querschnitt hier in $\frac{3}{4}$ der natürlichen Grösse abgebildet ist, besitzt im Wesentlichen eine cylindrische Gestalt. Die der Verbrennungsröhre entströmenden Gase werden, nachdem sie eine Kugel, die zur Aufnahme von allenfalls zurücksteigender Kalilauge bestimmt ist, passirt haben, durch eine in