

wir genau zum entgegengesetzten Resultate gelangt sind. Ich habe damals vorgeschlagen, die Axenverhältnisse dadurch vergleichbar zu machen, dass man sie mit einem aus dem Molekularvolum zu berechnenden Factor multiplicirt, und diese Methode der »topischen Axenverhältnisse«, wie ich sie genannt habe, ist ja auch von einer Reihe von Forschern — Tutton, Fock, Fels und Anderen — als richtig erkannt und angewendet worden. Umgekehrt geht Linck bei den Berechnungen der Beziehungen der specifischen Gewichte und Atomgewichte von jenen nicht mit einander vergleichbaren Proportionen aus. Ich kann hier nicht weiter auf den Gegenstand eingehen, man findet das Nähere darüber in meiner oben erwähnten Abhandlung, doch glaubte ich eine kurze Besprechung der Angelegenheit an dieser Stelle nicht unterlassen zu sollen, weil Linck's Theorie in der Literatur einen ziemlich breiten Raum einnimmt und in drei verschiedenen Zeitschriften publicirt worden ist. Besonders verwirrend wirken solche, von falschen Voraussetzungen ausgehende Formelrechnungen auf junge Studirende, die mit der krystallographischen Methodik noch nicht recht vertraut sind; wurde mir doch in meinem Laboratorium der Vorschlag gemacht, die Atomgewichte der seltenen Erdmetalle nach Linck's Formeln zu berechnen.

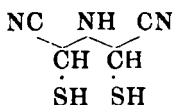
München, Juni 1900.

## 282. Gustaf Helsing: Ueber das Chrysean.

(Eingegangen am 13. Juni.)

[II. Mittheilung.]

Vor Kurzem berichtete ich über eine Synthese des Chryseans mittels Thioformamids und Cyankaliums <sup>1)</sup>, welche dafür sprach, dass das Chrysean folgende Constitution besitzt:



Inzwischen habe ich meine Untersuchungen über die Constitution des Chryseans fortgesetzt. Für diesen Zweck habe ich grössere Mengen dieser Substanz nach Wallach dargestellt <sup>2)</sup>. Zu den äusseren Eigenschaften des Chryseans, die von Wallach angeführt werden, will ich noch nachtragen, dass es in Eisessig leicht löslich ist, sehr schwer aber in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1497.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 7, 902.

200° erhitzt, beginnt es sich dunkel zu färben; bei 204° schmilzt es unter Zersetzung. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird das Chrysean vollständig zersetzt.

Salpetersäure oxydirt zu Schwefelsäure und Oxalsäure, Kaliumpermanganat zu Schwefel und Oxalsäure. Kaliumferricyanid oder Eisenchlorid geben amorphe, nicht krystallisirende Producte. So auch Chlor, Brom und Jod.

Lösungen von Salzen der Schwermetalle geben im Allgemeinen die entsprechenden Metallsalze des Chryseans. Von diesen sind die Silber- und Blei-Salze sehr unbeständig und werden unter Bildung von Schwefelmetall und einem Entschwefelungsproduct, von welchem weiter unten die Rede sein wird, zersetzt.

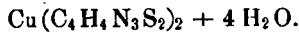
Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure erhält man nach Wallach einen dunkelrothen Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist und sich nur mit einiger Schwierigkeit in Alkohol oder Aether löst. Sehr leicht erhält man diesen Farbstoff, wenn man eine Alkohol-Lösung des Chryseans mit ein wenig Amylnitrit erwärmt. Sehr bemerkenswerth ist die Thatsache, dass diese Farbenreaction nur mit Chrysean und denjenigen Derivaten desselben erhalten wird; bei welchen der Imidwasserstoff nicht substituirt ist.

#### Kupfersalz des Chryseans, $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{S}_2)_2$ .

Zu einer siedenden alkoholischen Lösung des Chryseans wurde die berechnete Menge concentrirter Kupfersulfat-Lösung gesetzt, wobei das Kupfersalz als ein zuerst amorphes, dann fein krystallinischer Niederschlag von olivenbrauner Farbe erhalten wurde. Die Krystalle sind mikroskopische kurze Prismen; in Wasser und Alkohol fast unlöslich.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{S}_4\text{Cu}$ . Ber. C 25.29, H 2.11, N 22.13, S 33.72, Cu 16.75.

Gef. » 25.58, » 2.20, » 22.24, » 33.67, » 16.94, 16.79.



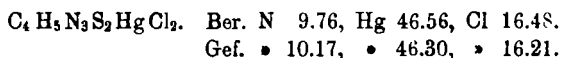
Wird gebildet, wenn man Wasser eine Zeit lang auf das wasserfreie Kupfersalz einwirken lässt. Krystallisirt in feinen, hellbraunen Nadeln. Dasselbe Salz wird auch erhalten, wenn man die Kupfersulfatlösung zu einer Lösung von Chrysean in Wasser oder sehr verdünntem Alkohol setzt. In Wasser schwer löslich.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{S}_4\text{Cu} + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 14.08, C 21.26, H 3.54.

Gef. » 14.36, » 21.38, » 3.82.

Quecksilberchloriddoppelsalz,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{HgCl}_2$ . Wenn die berechnete Menge von Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung zu einer warmen Chryseanlösung gesetzt wird, erhält man einen zuerst amorphen Niederschlag, der allmählich, besonders beim Erwärmen, krystallinisch wird. Von einer beigemengten amorphen Substanz

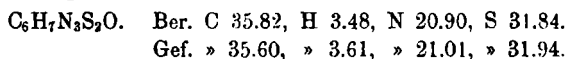
wurde das Product durch wiederholtes Abschlämmen mit kaltem Alkohol, in welchem es fast unlöslich ist, befreit. Die Krystalle sind kleine, platte, glänzende, gelbbraune Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkohol.



Chryseanpikrat,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ . Diese Verbindung wird erhalten, wenn die berechnete Menge von Pikrinsäure zu einer alkoholischen Chryseanlösung gesetzt wird. Krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, gelbbraunen Nadeln, die auch in Aether und Wasser löslich sind.

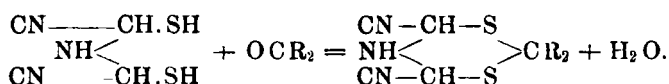


Acetylderivat des Chryseans,  $\text{HS.CH(CN).N(COCH}_3\text{).CH(CN).SH}$ . Erhalten durch Auflösen von Chrysean in Acetanhydrid unter Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei eine lebhaft Reaction stattfindet. Das Product ist leicht löslich in Alkohol, aus welchem es in kleinen, vierseitigen, goldglänzenden Schuppen krystallisiert; löslich in Aether; in Benzol beinahe und in Wasser ganz unlöslich. Fängt bei  $214^\circ$  an sich zu zersetzen und schmilzt bei  $237^\circ$ .

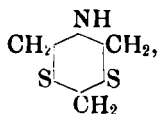


#### Condensationsproducte des Chryseans mit Aldehyden und Ketonen.

Bei der von mir angenommenen Constitution des Chryseans war zu erwarten, dass es mit Aldehyden und Ketonen Condensationsproducte nach folgendem Schema geben würde:

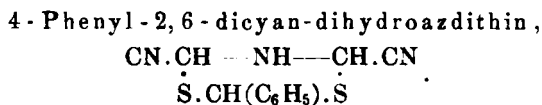


Mit Aldehyden geht diese Condensation sehr leicht vor sich, während bei Versuchen mit Ketonen ein Condensationsproduct nur mit Aceton erhalten werden konnte. Sämmtliche aromatische Ketone blieben ohne Einwirkung. Alle diese Körper kann man als von einem Kern folgender Constitution abgeleitet ansehen:



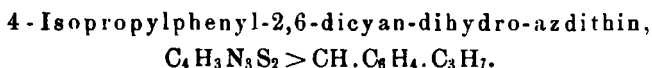
welcher in Analogie mit der Terminologie für die Derivate der Azthreihe »Dihydroazdithiu« genannt werden soll. Im Allgemeinen scheinen diese Condensationsproducte ziemlich unbeständig zu sein.

da sie bei längerem Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien in ihre Componenten gespalten werden.



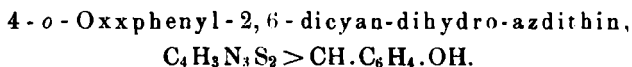
Zu einer gesättigten alkoholischen Chryseanlösung wird die berechnete Menge Benzaldehyd gesetzt; nach kurzer Erwärmung auf dem Wasserbade ist die Condensation vollständig. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in schönen, goldglänzenden Schuppen, die in Wasser unlöslich und in Aether und Benzol schwer löslich sind. Schmilzt unter Zersetzung bei 183—184°.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. C 53.44, H 3.64, N 17.00, S 25.91.  
Gef. » 53.71, » 3.99, » 17.43, » 25.50.



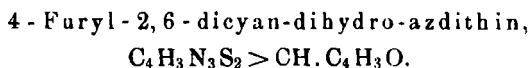
Erhalten durch Einwirkung von Cuminol auf Chrysean in derselben Weise wie der vorhergehende Körper. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, feinen, rein gelben Nadeln. In Aether schwer, in Benzol ziemlich leicht löslich und in Wasser unlöslich. Schmilzt bei 118° unter Zersetzung.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$ . Ber. N 14.53. Gef. N 14.55.



Erhalten auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden Aldehydcondensationsproducte durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Chrysean. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, aus welchem es in schön goldglänzenden, langen Nadeln krystallisirt; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 187°.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2\text{O}$ . Ber. N 15.97. Gef. N 16.24.



Erhalten aus Furfurol und Chrysean auf dieselbe Weise wie die anderen Aldehydcondensationsproducte. Krystallisirt aus der Alkohol-lösung in kleinen, viereckigen, glänzenden, braunen Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Fängt bei 180° an sich zu zersetzen und schmilzt bei 184°.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2\text{O}$ . Ber. S 27.00. Gef. S 26.79.

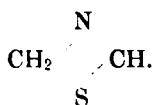
1-Acetyl-4-dimethyl-2,6-dicyan-dihydro-azdithin,  
 $C_4H_2N_3S_2(COCH_3) > C(CH_3)_2$ .

Zu einer warmen Lösung von Chrysean in Acetanhydrid wird die berechnete Menge Aceton gesetzt, wobei eine ziemlich heftige Reaction eintritt und das Condensationsproduct in Gestalt kleiner brauner Krystalschuppen ausfällt. Ziemlich löslich in Essigester, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol. Schmilzt unter Zersetzung bei 216°.

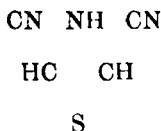
$C_9H_{11}N_3S_2O$ . Ber. N 17.43, S 26.55.  
 Gef. » 17.62, » 26.79, 26.66.

Entschwefelungsproducte des Chryseans.

Wie oben erwähnt wurde, sind die Silber- und Blei-Salze des Chryseans ziemlich unbeständig, da sie leicht unter Bildung von Schwefelmetall und einem Entschwefelungsproduct zerfallen. Die Reaction muss man sich hier so denken, dass Schwefelwasserstoff abgespalten wird, wobei ein geschlossener Ring gebildet wird. Die in dieser Weise erhaltenen Körper kann man als Derivate des folgenden viergliedrigen Kernes auffassen:



Da, soviel ich weiss, solche Körper noch nicht hergestellt sind, möchte ich für sie den Namen »Azthiotetrade« vorschlagen. Das aus dem Chrysean erhaltene Entschwefelungsproduct der Constitution



wäre also 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid.

2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid,  $C_4H_3N_3S$ .

Erhalten durch Kochen von in Wasser aufgeschlämmtem Chrysean mit der berechneten Menge Silbersulfat. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Abkühlen der genannte Körper als eine verfilzte Masse feiner, gelbweisser Nadeln. Diese Substanz ist von allen bisher dargestellten Chyseanderivaten diejenige, die am leichtesten Farbstoffe giebt. Schon durch die Einwirkung des Tageslichtes wird sie sehr bald roth gefärbt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Schmilzt bei 103°.

$C_4H_3N_3S$ . Ber. C 38.40, H 2.40, N 33.60, S 25.60.  
 Gef. » 38.69, » 2.37, » 33.75, » 25.34.

Silbernitratdoppelsalz des 2,4-Cyan-dihydro-azthiotetrids,  
 $C_4H_3N_3S \cdot AgNO_3$ .

Wird bei Einwirkung einer berechneten Menge Silbernitrat auf das 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid in alkoholischer Lösung als ein Niederschlag von kleinen, weissen Nadeln erhalten. Sehr schwer löslich in Wasser oder Alkohol; verpufft beim Erhitzen.

$C_4H_3N_3SO_3Ag$ . Ber. C 16.27, H 1.02, N 18.99, Ag 36.61, S 10.84.  
 Gef. » 16.57, » 1.20, » 19.22, » 36.48, » 10.96.

Quecksilberchloriddoppelsalz des 2,4-Dicyan-  
 dihydro-azthiotetrids.

Wenn man 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid versetzt, wird obiger Körper als ein Niederschlag von kleinen, hellgelben Krystallnadeln erhalten. Löslich in Alkohol, aber sehr schwer löslich in Wasser.

$C_4H_3N_3SHgCl_2$ . Ber. N 10.60, Hg 50.55.  
 Gef. » 10.64, » 50.62.

1-Acetyl-2,4-dicyan-dihydro-azthiotetrid,

$N \cdot COCH_3$

$CN \cdot CH \quad CH \cdot CN$ .

S

Erhalten durch Erwärmen von 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid mit Acetanhydrid im Ueberschuss. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln. Schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmilzt bei 189°.

$C_6H_5N_3SO$ . Ber. N 25.15, S 19.16.  
 Gef. » 25.42, » 19.19.

Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man das Acetyl-derivat des Chryseans in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Silbernitrat behandelt.

2-Cyan-dihydro-azthiotetrid-4-amidoxim,

$CN \cdot C_2H_3NS \cdot C(NH_2) : N \cdot OH$ .

Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid mit Hydroxylamin nach Wohl<sup>1)</sup> wurde obiger Körper, der aus Alkohol in schönen, hellgelben Nadeln krystallisirt, erhalten. Löslich in Wasser und Alkohol. Verpufft beim Erhitzen auf 166°.

$C_4H_6N_4SO$ . Ber. S 20.25. Gef. S 19.49.

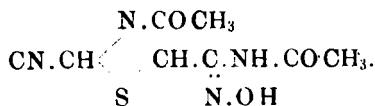
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 730.

1-Acetyl-2-cyan-dihydro-azthiotetrid-4-amidoxim,  
 $(\text{CH}_3\text{CO})(\text{CN})\text{C}_2\text{H}_2\text{NS.C}(\text{NH}_2):\text{N.OH}$ .

Erhalten auf dieselbe Weise wie der vorhergehende Körper durch Einwirkung von Hydroxylamin auf 1-Acetyl-2.4-dicyan-dihydro-azthiotetrid. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, kurzen, hellgelben, rhombischen Prismen; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Wasser, in kaltem schwer löslich. Unlöslich in Benzol und Chloroform. Schmilzt unter Zersetzung bei  $218^\circ$ .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{SO}_2$ . Ber. N 28.00, S 16.00.  
 Gef. » 28.11, » 15.71.

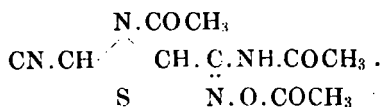
Acetylderivat des 1-Acetyl-2-cyan-dihydro-azthiotetrid-4-amidoxims,



2-Cyan-dihydroazthiotetrid-4-amidoxim wird von Acetanhydrid sehr leicht gelöst. Wenn die Lösung ein wenig erwärmt wird, tritt eine sehr heftige Reaction ein, und beim Abkühlen krystallisirt obiger Körper in Gestalt kleiner, feiner Nadeln von hellgelber Farbe aus, die von Alkohol oder warmem Wasser leicht gelöst werden. In Benzol und Chloroform sind sie fast unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz zunächst bei  $94^\circ$ , erstarrt dann, um bei  $165^\circ$  wieder zu schmelzen, wieder zu erstarren und endlich bei  $237^\circ$  unter vollständiger Zersetzung zu schmelzen.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{SO}_3$ . Ber. C 39.67, H 4.13, N 23.14, S 13.22.  
 Gef. » 39.84, » 4.38, » 23.33, » 13.08.

Diacetylderivat des 1-Acetyl-2-cyan-dihydroazthiotetrid-4-amidoxims,



Erhalten durch Kochen von 1-Acetyl-2-cyan-dihydro-azthiotetrid-amidoxim mit Acetanhydrid im Ueberschuss. Das Product, das in kleinen durchsichtigen Rhomboëdern krystallisirt, ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Wasser. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst bei  $170^\circ$ , erstarrt dann und schmilzt von Neuem bei  $230^\circ$  unter Zersetzung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SO}_4$ . Ber. C 42.25, H 4.23, N 19.22, S 11.27.  
 Gef. » 42.54, » 4.47, » 20.01, » 11.04.

