

Hälfte des Volumens im Exsiccator und erhält 2.0 g, beim weiteren Abdunsten den Rest des gebildeten Tetrabromids. Es wurde aus warmem Aether umkrystallisirt; weisse Nadeln; nicht leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; Schmp. 189° nach vorhergehender Rothfärbung bei etwa 170°. Das Tetrabromid giebt mit concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure keine Färbung.

0.2140 g Bromid, 0.3374 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — 0.2142 g Bromid, 0.2502 g AgBr.

C₂₃H₂₆OBr₄. Ber. C 43.3, H 4.1, Br 50.1.

Gef. » 43.0, » 4.4, » 49.7.

Dasselbe Tetrabromid gewinnt man bei directer Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Brom auf Dicuminalaceton in Chloroformlösung; Schmelzpunkt 188°.

0.2076 g Bromid, 0.3302 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.2088 g Bromid, 0.2450 g AgBr.

Gef. C 43.4, H 4.6, Br 49.9.

590. Gustaf Hellsing: Ueber das Chrysean.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen 1. October 1903.)

In zwei vorhergehenden Mittheilungen¹⁾ habe ich bereits die Resultate dargelegt, zu welchen mich meine damaligen Untersuchungen über die Constitution des Chryseans geführt hatten.

Indessen haben mich meine inzwischen auf diesem Gebiete fortgesetzten Arbeiten veranlasst, einige Fehler meiner früheren Untersuchung zu verbessern, und besonders meine bisherige Auffassung der Constitution des Chryseans ganz und gar aufzugeben.

Ehe ich jedoch auf eine Discussion der in dieser Weise geänderten Constitutionsformel des Chryseans eingehe, will ich zunächst über die zugehörigen experimentellen Untersuchungen, welche seit dieser Zeit von mir ausgeführt worden sind, wie auch über die neuen Derivate des Chryseans, die in diesem Zusammenhang dargestellt wurden, berichten.

Das

Additionsproduct von Jodmethyl und Chrysean,
C₄H₅N₃S₂.CH₃J,

wurde durch Kochen von Chrysean mit überschüssigem Jodmethyl in alkoholischer Lösung erhalten. Das Product, welches aus Alkohol in

¹⁾ Diese Berichte 32, 1497 [1899] und 33, 1774 [1900].

feinen, gelbbraunen Nadeln krystallisirt, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber unlöslich in Benzol. Aus der alkoholischen Lösung wird es von Benzol in Gestalt kleiner, platter Nadeln gefällt. In dieser Weise gereinigt, fängt es bei 180° an, sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Der Umstand, dass es auch von Alkalien unter Entwicklung eines intensiven Mercaptangeruches sehr leicht zersetzt wird, weist darauf hin, dass das Jodmethyl sich an das am leichtesten bewegliche Schwefelatom addirt hat.

$C_5H_8N_3S_2J$. Ber. N 13.96, S 21.28.
Gef. » 13.84, » 21.64.

Formylderivat des Chryseans, $C_4H_4N_3S_2 \cdot CHO$.

Wird Chrysean mit wasserfreier Ameisensäure im Ueberschuss gekocht, so tritt zunächst Lösung ein, und danach krystallisirt die beinahe theoretische Menge des Formylderivates aus. Dasselbe ist in Essigester und Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus letzterer Lösung in schönen, goldglänzenden Schuppen. Es ist in Wasser und Benzol unlöslich. Ueber 210° erhitzt, wird es, ohne zu schmelzen, zersetzt.

$C_5H_8N_3S_2O$. Ber. N 22.46. Gef. N 22.48.

Benzoylderivat des Chryseans, $C_4H_4N_3S_2(COC_6H_5)$.

Das Chrysean wurde einige Zeit mit Benzoësäureanhydrid in der berechneten Menge bis zum Schmelzen des Letzteren erhitzt. Das Reactionsproduct, das in Essigester und Alkohol löslich, aber in Wasser unlöslich ist, wurde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelbbraunen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei $212-213^{\circ}$.

$C_{11}H_9N_3S_2O$. Ber. N 15.97. Gef. N 16.18.

Diacetylderivat des Chryseans, $C_4H_3N_3S_2(COCH_3)_2$.

In meiner vorhergehenden Mittheilung¹⁾ habe ich als Condensationsproduct zwischen Chrysean und Aceton eine Verbindung charakterisirt, die durch Einwirkung von Chrysean auf Aceton in Acetanhydridlösung unter Erhitzen erhalten wurde. — Bei längerem Kochen von Chrysean mit überschüssigem Acetanhydrid habe ich indessen eine Verbindung erhalten, die sowohl in ihren äusseren Eigenschaften wie in ihrem Verhalten beim Erhitzen mit der von mir früher als Acetoncondensationsproduct beschriebenen Verbindung sich als identisch erwies. So krystallisirte sie aus alkoholischer Lösung wie

¹⁾ loc. cit. S. 1778.

aus einer Lösung in Essigester in kleinen, rothbraunen Schuppen und schmolz unter Zersetzung bei 216°.

Mein früherer Irrthum bezüglich des Acetoncondensationsproductes erklärt sich daraus, dass ich bei der damaligen Untersuchung keine Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen gemacht habe, und die resp. Procentgehalte der beiden Verbindungen an Schwefel und Stickstoff miteinander sehr nahe übereinstimmen.

$C_8H_9N_3S_2O_2$. Ber. C 39.50, H 3.70, N 17.27, S 26.37.

Gef. » 39.36, » 3.91, » 17.34, » 26.53, 26.66, 26.79.

Das Diacetylderivat ist in Alkohol, Essigester und Aether schwer, dagegen in Alkalien sehr leicht löslich. Beim Kochen der alkalischen Lösung wird die eine Acetylgruppe sehr leicht abgespalten. Hiermit stimmt es überein, dass das Diacetylderivat nicht als solches direct Schwefelwasserstoff abspalten kann. Beim Kochen mit Silbersulfat, Silbernitrat oder alkalischer Bleilösung wird freilich Schwefelwasserstoff abgespalten. Die erhaltenen Reactionsproducte sind aber Entschwefelungsproducte des Monoacetylderivates. Sowohl dieses Verhalten, als besonders die Beobachtung, dass die Monoacidylsubstitutionsproducte des Chryseans nicht fähig sind, mit Aldehyden Condensationsproducte zu bilden, sprechen dafür, dass das Chrysean, im Gegensatz zu meiner früheren Annahme, eine primäre Aminogruppe enthält, und dass im Diacetylderivat die Acetylgruppen die beiden Wasserstoffatome dieser Aminogruppe substitutirt haben.

Entschwefelungsproducte des Chryseans.

In meiner vorhergehenden Mittheilung habe ich einige Entschwefelungsproducte des Chryseans beschrieben¹⁾. Das erste derselben wurde durch Kochen von Chrysean mit Silbersulfat oder Silbernitrat in wässriger Lösung gewonnen. Das Monoacetylderivat desselben wurde entweder durch Einwirkung von Acetanhydrid auf das entschwefelte Chrysean oder durch Entschwefeln des Monoacetylchryseans erhalten.

Alle diese Verbindungen glaubte ich damals, von einem viergliedrigen Kern ableiten zu können. Für diesen Kern, der die Zusammensetzung C_2H_5NS haben sollte, schlug ich den Namen Dihydroazthiotetrid vor. Aus Gründen, die ich sogleich darlegen will, muss ich indessen sowohl diese Erklärung der Constitution des Chryseans, als auch den darauf gegründeten Namen zurücknehmen.

Im Gegensatz zu meiner früheren Ansicht scheinen mir die Reactionsverhältnisse dieser Verbindungen mit grösster Wahrscheinlich-

¹⁾ loc. cit. S. 1778.

keit dafür zu sprechen, dass sowohl sie als auch das Chrysean selbst als Abkömmlinge eines fünfgliedrigen heterocyclischen Kerns der Zusammensetzung C_3H_3SN aufgefasst werden, und folglich der Thiazolreihe angehören müssen. Demgemäss wende ich auch im Folgenden diesen Namen an.

Cyan-benzalamino-thiazol, $C_3HSN(CN)(N:CH.C_6H_5)$

wurde durch Kochen einer alkoholischen Lösung des entschwefelten Chryseans mit der berechneten Menge Benzaldehyd erhalten. Es ist löslich in Alkohol und Aether, aber unlöslich in Wasser, und krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelblich-weissen Nadeln vom Schmp. 140—141°.

$C_{11}H_7N_3S$. Ber. N 19.25. Gef. N 19.51.

Acetylamino-thiazol-carbonsäureamid,
 $C_3HSN(NH.COCH_3)(CO.NH_2)$.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung von Wasserstoffsperoxyd zu einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Nitrils, das mit der vorher von mir Acetyl-dicyan-dihydroazthiotetrid genannten Verbindung identisch ist, hinzugefügt, so fällt nach Zusatz einiger Tropfen 30-procentiger Kalilauge das Reactionsproduct sogleich in Form kleiner, sechseckiger, lichtgelber Tafeln nieder, die in Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser sehr schwer löslich sind. Dagegen wurden sie sehr leicht von Chlorwasserstoffsäure gelöst und dann bei der Neutralisation der Lösung wieder ausgefällt. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen.

$C_6H_7N_3SO_2$. Ber. C 38.92, H 3.78, N 22.70, S 17.30.
Gef. » 38.86, » 3.96, » 25.63, 22.91, » 17.18.

Acetylamino-thiazol-carbonsäure. $C_3HSN(NH.COCH_3).COOH$.

Wird das entsprechende Amid mit verdünnter Kalilauge gekocht, so tritt eine reichliche Entwicklung von Ammoniak ein. Aus der alkalischen Lösung fällt auf Zusatz einer Säure die Carbonsäure als weisses Pulver nieder, das aus feinen mikroskopischen Nadeln besteht. Die Carbonsäure ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol, Aether und Eisessig unlöslich; dagegen ist sie in Alkalien äusserst leicht löslich und wird aus diesen Lösungen von Säuren wieder gefällt. Sie schmilzt bei 166° unter Kohlendioxydentwicklung.

$C_6H_6N_2SO_3$. Ber. C 38.71, H 3.22, N 15.05, S 17.21.
Gef. » 38.55, » 3.35, » 15.46, » 16.95.

Für die Darstellung grösserer Mengen der Carbonsäure habe ich, anstatt Chrysean zu entschwefeln, das Entschwefelungsproduct zu acetyliren und das in dieser Weise erhaltene Nitril zu verseifen

(welche Operationen immer mit einem grossen Substanzverlust verbunden sind), ein etwas modificirtes Verfahren benutzt, nach welchem die Carbonsäure beinahe in der theoretischen Menge erhalten wird. Dem letzteren Verfahren gemäss wird das Chrysean zunächst acetyliert. Das in dieser Weise erhaltene Acetylderivat wird dann direct in 30-procentiger Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung die auf das angewandte Chrysean berechnete Menge alkalischer Bleilösung hinzugesetzt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies wurde die Lösung bis zur vollständigen Verseifung gekocht; die Beendigung dieser Reaction wurde daran erkannt, dass aus einigen Tropfen der Lösung beim Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure nur die kleinen Nadeln der Carbonsäure, nicht aber die Tafeln des Amids ausfielen. Sobald die Verseifung vollendet war, wurde die Carbonsäure in der gewöhnlichen Weise mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgefällt. Aus 10 g Chrysean wurden bei diesem Verfahren 9.4 g Carbonsäure erhalten (Ber. 12.5 g).

Das Natriumsalz der Acetylamino-thiazol-carbonsäure wurde durch Auflösen der Carbonsäure in einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Natriumalkoholat erhalten. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Aus letzterer Lösung krystallisirt es in kleinen weissen Nadeln.

$C_6H_5N_2SO_3Na$. Ber. Na 11.06. Gef. Na 10.86.

Methylester der Acetylamino-thiazol-carbonsäure.

Aus dem Natriumsalze der Carbonsäure wurde das Silbersalz durch Fällung mit Silbernitrat als ein schmutzig weisser, amorpher Niederschlag gewonnen. Dieser Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol mit Jodmethyl in einigem Ueberschuss gekocht. Der so entstehende Methylester ist in Aether und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in kleinen, feinen, weissen Nadeln, die unter Zersetzung bei 178° schmelzen.

$C_7H_8N_2SO_3$. Ber. C 42.00. H 4.0.
Gef. » 41.73, » 4.2.

Acetylamino-thiazol, $C_3H_2SN.NH.COCH_3$.

Die Carbonsäure wurde so lange auf 170—180° erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung vollständig aufgehört hatte. Beim Erkalten erstarrte das Reactionsproduct bald zu einer krystallinischen Masse. Es wurde in Alkohol gelöst und durch Auskochen mit Thierkohle gereinigt. Es ist in den gebräuchlichen Solventien meistens ziemlich leicht löslich. Aus gewissen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol und Benzol, kann es in zwei verschiedenen Formen krystallisiren,

theils in ziemlich grossen, durchscheinenden, glänzenden, gelblichweissen Prismen oder Nadeln, theils in viereckigen, dünnen, durchscheinenden, gelblichweissen Tafeln die Krystall-Wasser oder -Alkohol etc. enthalten und infolgedessen an der Luft sehr leicht verwittern. Schmilzt bei 162°.

$C_5H_6N_2SO$. Ber. C 42.25, H 4.22, N 19.72, S 22.54.

Gef. » 42.29, » 4.43, » 19.50, » 22.20.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode.

I. 0.1338 g Subst.: in 20.2(4) g Naphtalin: Depression von 0.313°.

II. 0.1202 g » » 21.0(8) g » : » » 0.273°.

$C_5H_6N_2SO$. Ber. M 142. Gef. M I 149, II 148.

Von allen bisher beschriebenen Derivaten des Chryseans ist dieses das beständigste. So wird es durch Kochen mit Alkalien oder Säuren garnicht angegriffen und auch von schwächeren Oxydationsmitteln nicht verändert. Von stärkeren Agentien, wie übermangansaures Kalium, Chromtrioxyd, Salpetersäure u. dergl., wird es dagegen in der Weise vollständig aufgespalten, dass als Reactionsproducte Kohlendioxyd, Oxalsäure und Schwefelsäure auftreten. Auch ist es mir trotz der verschiedensten Versuchsbedingungen nicht gelungen, das Schwefelatom dieser Verbindung herauszunehmen, oder es durch Sauerstoff bzw. Wasserstoff zu ersetzen. Brom wirkt in der Weise ein, dass zwei Wasserstoffatome durch dasselbe substituirt werden. In Folge dessen darf es als bewiesen gelten, dass in den Entschwefelungsproducten des Chryseans selbst wie auch seiner Acetyl-derivate, gerade im Gegensatz zu meiner früheren Annahme, nur eine Nitrilgruppe vorhanden sein kann. Weiterhin spricht alles dafür, dass diese Nitrilgruppe in einem heterocyclischen Kerne haftet, der, wie ich früher angenommen habe, durch das Austreten von Schwefelwasserstoff aus einer SH- und einer NH_2 -Gruppe gebildet ist. Wenn der Kern auf diese Weise entstanden wäre, müsste auch die Nitrilgruppe schon im Chrysean als solche vorhanden sein.

Von dieser Voraussetzung ausgehend, beabsichtigte ich, um das entschwefelte Chrysean näher zu charakterisiren, daraus das entsprechende Thiamid darzustellen, das mit dem Chrysean isomer sein müsste. Deshalb wurde das Entschwefelungsproduct des Chryseans in Alkohol gelöst und Schwefelwasserstoff nach Zusatz einiger Tropfen concentrirten Ammoniaks eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit war die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt. Das Reactionsproduct aber, das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde, erwies sich sowohl durch seine Löslichkeitsverhältnisse, als auch durch sein Verhalten beim Erhitzen und seine allgemeinen äusseren Eigenschaften als mit dem ursprünglichen Chrysean identisch.

Auf dieselbe Weise wurde durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Acetylderivat des entschweiferten Chryseans ein Reactionsproduct erhalten, das sich mit dem Acetylderivat des Chryseans als vollkommen identisch erwies.

Diese Verhältnisse können nun auf zwei verschiedene Weisen erklärt werden: Entweder dadurch, dass das Chrysean eine Thiamidgruppe $\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{S} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ enthält, welche bei dem Entschweifeln zu einer Nitrilgruppe wird, welche Letztere dann durch Addition von Schwefelwasserstoff wieder in Thiamid verwandelt wird, oder aber dadurch, dass, meiner früheren Annahme gemäss, bei dem Entschweifeln Schwefelwasserstoff durch Wechselwirkung zwischen einer Amino- und einer Mercaptan-Gruppe austritt, wobei dann ein heterocyclischer Kern gebildet wird, der durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff wieder aufgespalten wird. Im letzteren Falle könnte man aber auch erwarten, dass die verseiften Derivate des entschweiferten Chryseans in derselben Weise Schwefelwasserstoff unter Aufspaltung addiren sollten. Um dieses zu constatiren, habe ich unter verschiedenen Versuchsbedingungen Schwefelwasserstoff auf das Acetylthiazol einwirken lassen. In allen diesen Fällen krystallisirte aber obige Verbindung unverändert wieder aus, wonach es als entschieden gelten darf, dass die letztere Erklärung unhaltbar ist, und das Chrysean eine Thiamidgruppe enthält.

Dass das Chrysean ausser dieser Thiamidgruppe auch eine primäre Aminogruppe enthält, geht daraus hervor, dass nicht nur das Chrysean selbst, sondern auch dessen Entschweiflungsproduct, das Cyanaminothiazol, mit Aldehyden Condensationsproducte zu bilden vermag, welche Eigenschaft nach dem Eintritt einer Acetylgruppe verschwunden ist.

Durch das Vorhandensein dieser primären Amino-Gruppe wird auch das Verhalten zur salpetrigen Säure aufgeklärt. Wie ich bereits erwähnt habe¹⁾, reagirt salpetrige Säure nur mit denjenigen Derivaten des Chryseans, in welchen keine an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome substituirt sind, und zwar unter Bildung von stark gefärbten Reactionsproducten, welche so unbeständig sind, dass ich sie nicht isoliren konnte. Ich stellte nun fest, dass sie sich sämmtlich in Alkalien lösen; diese Lösungen haben intensiv rothe oder violette Nuancen, sind aber ebenfalls sehr unbeständig und entfärben sich innerhalb kurzer Zeit. Mit grösster Wahrscheinlichkeit sind demnach die Einwirkungsproducte der salpetrigen Säure als Diazoverbindungen aufzufassen.

¹⁾ loc. cit. 1775.

Das Chrysean muss infolgedessen als ein Aminothiamid aufgefasst werden, in welchem die Amino- und die Thiamid-Gruppen an einen Complex C_3HSN gebunden sind. Dass dieser Complex ein geschlossener Kern ist, geht aus dem vorher geschilderten Verhalten des Schwefelatomes hervor. Die ursprüngliche Verbindung, von welcher sich sowohl das Chrysean selbst als auch dessen Derivate ableiten, muss folglich die Zusammensetzung C_3H_3NS haben und der Thiazol-Reihe zugehören.

Damit steht auch in Einklang, dass die hier besprochenen Verbindungen in ihren Reaktionsverhältnissen im Wesentlichsten mit den von Hantzsch, Traumann und Anderen beschriebenen Thiazolverbindungen übereinstimmen. Dass sie nicht etwa Abkömmlinge des μ -Aminothiazols sind, wird dadurch bewiesen, dass das von mir dargestellte Acetylamino-thiazol sowohl in seinem Schmelzpunkt als auch in seinen äusseren Eigenschaften von dem von Traumann¹⁾ dargestellten Acetyl- μ -aminothiazol (Schmp. 203⁰) abweicht.

Welche Stellung die Amino- und die Thiamid-Gruppe zu einander einnehmen, geht aus dem Verhalten der acidylirten Amide und Thiamide beim Erhitzen hervor. Wenn sie sich in Orthostellung zu einander befänden, könnte man erwarten, dass sie in diesem Falle mehr oder weniger leicht Wasser abspalten würden. Dies scheint aber, wie ich vorher gezeigt habe, durchaus nicht der Fall zu sein. Berücksichtigt man ferner die Darstellung des Chryseans aus Thioformamid, so bleiben, wenn man eine Wanderung der Schwefel- oder Stickstoff-Atome nicht annimmt, nur zwei Möglichkeiten zur Erklärung der Constitution des Chryseans übrig. Im ersten Falle würde das Chrysean den echten Thiazolen zugehören und demgemäss als das Thiamid der β -Amino-thiazol- μ -carbonsäure zu betrachten sein; im zweiten Falle wäre es ein Derivat der Isothiazolreihe und als das Thiamid der μ -Amino-isothiazol- α -carbonsäure anzusprechen. Welche dieser beiden Auffassungen vorzuziehen ist, habe ich noch nicht entscheiden können. Doch scheint mir besonders das Verhalten des Acetylaminothiazols bei der Bromirung für die letztere zu sprechen.

Inzwischen werden die Untersuchungen fortgesetzt, und ich hoffe, in einer folgenden Mittheilung in dieser Hinsicht mich mit grösserer Bestimmtheit äussern zu können.

Upsala. Universitätslaboratorium, im September 1903.

¹⁾ Ann. d. Chem. 249, 37.