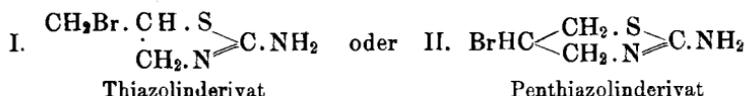


472. S. Gabriel und J. Colman:
Ueber einige angebliche Penthiazolderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

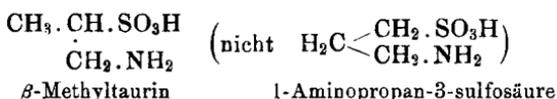
(Eingegangen am 6. August 1906.)

Vor längerer Zeit¹⁾ hat der Eine von uns, gestützt auf Erfahrungen bei der Umlagerung von Bromalkylharnstoffen, die Vermuthung ausgesprochen, dass in Maly's Allylthioharnstoff-dibromid, $C_4H_8N_2SBr_2$, welches sich wie das Bromhydrat einer bromhaltigen Base $C_4H_7N_2SBr$ verhält, eine heterocyclische Base, und zwar entweder



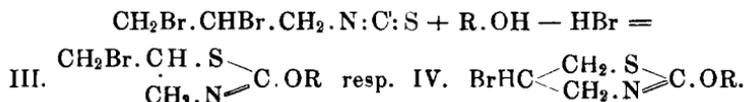
enthalten sei.

A. E. Dixon²⁾, der dieselbe Base aus Ammoniak und Allylsenföldibromid (= Dibrompropylthiocarbimid) gewann, entschied sich für die Formel II; J. Gadamer³⁾ führte dagegen den Nachweis, dass die Constitution durch die Formel I (nicht II) ausgedrückt wird, denn es gelang ihm, die Verbindung durch Kaliumchlorat und Salzsäure zu einer β -Chlorbrommethyltaurocarbaminsäure zu oxydiren, aus welcher durch Reduction und Hydrolyse



hervorging.

Nun sind von A. E. Dixon in der citirten Abhandlung einige andere Verbindungen beschrieben worden, die gleichfalls aus dem Allylsenföldibromid (Dibrompropylsulfocarbimid) und zwar durch Einwirkung von Alkoholen unter Bromwasserstoffabgabe sich bilden; er bezeichnet sie als Penthiazolinderivate (IV), ohne dass die Möglichkeit ausgeschlossen wäre, sie als Thiazolinderivate (III) aufzufassen:



Wir haben die Untersuchung dieser Verbindungen aufgenommen und konnten mit Leichtigkeit zeigen, dass nicht die Formel IV, son-

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 22, 1145 [1889].

²⁾ Diese Berichte 29, Ref. 138 [1896].

³⁾ Ebenda 684.

Lösung auf dem Wasserbade ein. Der dabei verbliebene Syrup gab, mit wenig Wasser angerührt, auf Zusatz von Alkohol ein Krystallpulver (0.6 g), das, aus wenig Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert, sehr gut ausgebildete rhombische Tafeln lieferte: genau dasselbe Aussehen zeigte das früher¹⁾ dargestellte β -Methyltaurin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{NH}_2$. Auch bei der Schmelzpunktnahme stimmten die beiden Substanzen verschiedener Herkunft sowohl für sich, als auch mit einander gemischt völlig überein; sie schmolzen nämlich übereinstimmend unter vorangegangener Dunkelfärbung und heftigem Aufschäumen bei 290—293⁰).

Die isomere 1-Amino-propan-3-sulfosäure, $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, dagegen, deren Auftreten für die Formel IV gesprochen hätte und deren Schmelzpunkt nach den älteren Angaben über 280⁰ liegen soll, schmilzt thatsächlich um ca. 10⁰ niedriger als das β -Methyltaurin, und zwar schäumt sie bei etwa 280⁰ auf; ein Gemisch der beiden Isomeren schmolz bereits grossentheils gegen 237⁰ ohne Dunkelfärbung und schäumte gegen 263—264⁰ unter Schwärzung stark auf.

Danach ist kein Zweifel, dass in dem Reductionsproduct β -Methyltaurin vorliegt, die gewählten Constitutionsformeln also zutreffen.

Verhalten des Brommethyltaurins.

Löst man 0.44 g Bromkörper in einer kalten Mischung von 1.5 ccm 1.48-n. alkoholischem Kali + 1 ccm Wasser auf und fügt dann 50 ccm absoluten Alkohol hinzu, so scheiden sich allmählich farblose, silberglänzende Blättchen des Kaliumsalzes, $\text{C}_3\text{H}_7\text{BrNSO}_3\text{K}$, aus, welches nach dem Absaugen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird.

0.2229 g Subst.: 0.0750 g K_2SO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{BrNSO}_3\text{K}$. Ber. K 15.24. Gef. K 15.09.

Das Salz löst sich äusserst leicht in kaltem Wasser; in dieser Lösung sind noch keine Bromionen enthalten; sobald man aber das Salz entweder für sich oder in Lösung erwärmt, wird Bromkalium abgespalten³⁾.

Bequemer verfährt man zur Gewinnung des bromfreien Spaltungsproductes in der Weise, dass man 0.5 g Bromkörper mit 1.5 g krystallisiertem Barythydrat in 20 ccm Wasser eindampft, die Masse wieder in 20 ccm Wasser löst, siedend heiss mit der eben nöthigen Menge

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 22, 2987 (1889).

²⁾ G. Young und S. J. Crookes, Chem. Centralblatt 1906, I, 368, geben 284—285⁰ an.

³⁾ Beim Kochen einer wässrigen Lösung des freien Brommethyltaurins findet nur äusserst langsam eine Abspaltung von Bromwasserstoff statt.

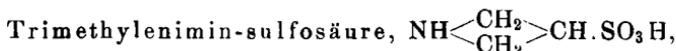
normaler Schwefelsäure (ca. 9.6 ccm) von Baryum befreit, filtrirt, völlig eindampft und den Syrup warm mit einigen Tropfen Wasser anrührt; beim Erkalten bezw. langsamen Verdunsten scheiden sich rings ausgebildete, octaëderähnliche, farblose Krystalle ab, die sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen und den Analysen zufolge durch Austritt von Bromwasserstoff aus dem Brommethyltaurin entstanden sind:

0.1893 g Sbst.: 0.1820 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.2640 g Sbst.: 0.4484 g BaSO₄.

C₃H₇NSO₃. Ber. C 26.28, H 5.10, S 23.41.

Gef. » 26.22, » 5.17, » 23.33.

Die Substanz kann demnach als

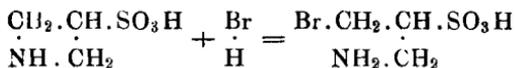


bezeichnet werden.

Sie sintert von ca. 230° an langsam zusammen, schmilzt bei etwa 245—247° und schäumt gegen 255—263° auf.

Die leichte Aufspaltbarkeit des Trimethyleniminrings durch Halogenwasserstoff, die der Eine von uns gemeinsam mit R. Stelzner¹⁾ zuerst am Trimethylenpiperyliumhydroxyd, sowie später C. C. Howard und W. Marckwald²⁾ am Trimethylenimin selbst beobachtet haben, ist auch an der vorliegenden Substanz zu constatiren.

So geht sie beim Kochen und Einengen mit Bromwasserstoffsäure in das Ausgangsmaterial Brommethyltaurin zurück:



Aehnlich wirkt Jodwasserstoffsäure: 0.3 g Trimethyleniminsulfosäure und 3 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure wurden im Rohr zunächst 1 Stunde auf 100°, dann 1 Stunde auf 170° erhitzt, darauf auf dem Wasserbade stark eingengt und die braune Masse mit wässriger Schwefligsäure entfärbt: es fielen Krystalle aus, die nach dem Absaugen aus wenig kochendem Wasser in derben, schief abgeschnittenen Prismen anschossen, bei 260° noch nicht schmolzen und bei der Analyse ziemlich genau auf



stimmten:

0.1927 g Sbst.: 0.1762 g BaSO₄, 0.1741 g AgJ.

C₃H₈NSO₃J. Ber. S 12.08, J 47.93.

Gef. » 12.56, » 48.81.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2391 [1896]; s. a. die vorangehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 32, 2034 [1899]