

Über die Bildung von Thiazolderivaten aus Harnsäure

von

H. Weidel und **L. Niemiłowicz.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1895.)

So umfassend die verschiedenartigen Spaltungsproducte der Harnsäure bearbeitet wurden, so wenig umfangreich sind die Untersuchungen über die Thioderivate dieser Körperklasse, und keine der bisher bekannt gewordenen Verbindungen dieser Art ist aus Harnsäure direct hergestellt worden. Die Bildung derselben wurde entweder aus Sulfopseudoharnsäure, oder durch Condensation von Thioharnstoff mit Malonsäureacetessigester etc. bewerkstelligt.

So hat beispielsweise Nencki,¹ der die Sulfopseudoharnsäure ($C_5H_4N_4SO_3$) zuerst durch die Einwirkung von Thioharnstoff auf Alloxen bei Gegenwart von Schwefeldioxyd darstellte, gezeigt, dass dieselbe durch Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung von Harnstoff Thiodialursäure ($C_4H_4N_2SO_3$) liefert, ferner dass concentrirte Schwefelsäure die Thiopseudoharnsäure in Urosulfinsäure ($C_5H_4N_4SO_2$) verwandelt. Mulder² und Trzciński³ haben dann später die Thiopseudoharnsäure aus Chlor-, beziehungsweise Bibrombabitursäure mittelst Sulfoharnstoff dargestellt. Trzciński⁴ hat auch die bei der Einwirkung von Rhodanammonium auf Bibrombarbitursäure

¹ Berl. Ber., 4, 723; 5, 452.

² Berl. Ber., 12, 2310.

³ Berl. Ber., 16, 1057.

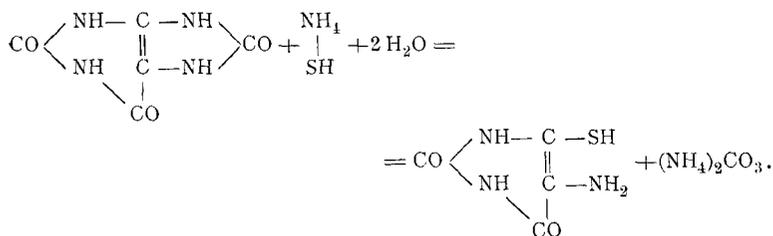
⁴ Berl. Ber., 16, 1859.

entstehende Rhodanbarbitursäure in Thiodialursäure übergeführt. Endlich wurde von Nencki und Sieber¹ durch Condensation von Thioharnstoff und Bibrombrenztraubensäure die Sulfurinursäure (C₄H₄N₂SO₂) erhalten, welche wohl mit der von A. Michael² aus Thioharnstoff und Malonsäureester dargestellten Thiobarbitursäure identisch sein dürfte.

Die sämtlichen hier aufgezählten Verbindungen sind als Thioureide zu betrachten, zumal zu ihrer Bildung Thioharnstoff verwendet wurde, und enthalten den Schwefel, da ja eine Wanderung desselben ausgeschlossen erscheint, im Harnstoffrest.

Wir haben nun Versuche angestellt, die Harnsäure unter gleichzeitiger Einführung von Schwefel abzubauen, um so zu neuen Thioderivaten, welche den Schwefel am Kohlenstoff des C₃-Restes der Harnsäure gebunden enthalten zu, gelangen.

Eine derartige Spaltung der Harnsäure, bei welcher S angelagert wird, vollzieht sich, wie wir gefunden haben, in ausserordentlich einfacher und quantitativer Weise, wenn Schwefelammonium bei hoher Temperatur auf Harnsäure einwirkt. Dabei wird unter Abspaltung von Harnstoff, respective Ammoniumcarbonat ein nach der Formel C₄H₅N₃SO₂ zusammengesetztes Thioproduct gebildet. Die Bildung dieser Verbindung aus Harnsäure erfolgt im Sinne des folgenden Schemas:

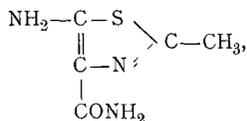


Demnach wäre die Verbindung als (1) Sulfhydryl- (2) Aminouracyl zu bezeichnen.³ Für diese Auffassung spricht der

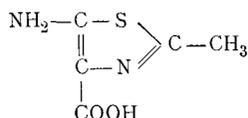
¹ Journ. für praktische Chemie, [2], 25, 72.

² Journ. für praktische Chemie, [2], 35, 456.

³ Um die verschiedenen Uracylderivate benennen zu können, schlagen wir vor, den Uracyling in folgender Weise zu bezeichnen:



wobei ein kleiner Theil der Substanz unter Abgabe von Schwefelwasserstoff eine totale Zersetzung erfährt. Auch das Säureamid ist durch grosse Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet und es gelingt nur durch schmelzendes Kali die Umwandlung desselben in die



μ -Methyl- β -Amidothiazol- α -Carbonsäure herbeizuführen. Diese Säure liefert endlich ein basisches Product, welches aller Wahrscheinlichkeit nach als μ -Methyl- β -Amidothiazol zu betrachten ist.

Nach diesen Mittheilungen wollen wir nun die einzelnen Versuche beschreiben, durch welche die angeführten Umsetzungen herbeizuführen sind.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Harnsäure.

Erhitzt man man je 2.5 g reine Harnsäure mit 15 cm^3 Schwefelammonium¹ während 4 Stunden auf 185° C, so hat sich eine prächtig krystallisirte goldgelb gefärbte Substanz gebildet, die in der Flüssigkeit, welche eine dunkelgelbe Farbe angenommen hat, vertheilt ist. Druck ist in dem Rohre nach dem Abkühlen nicht bemerkbar.²

Die Röhren werden, sowie alle Harnsäure in das krystallinische Product (A) verwandelt ist, entleert. Das Nachwaschen nimmt man zweckmässig mit Alkohol vor. (A) wird von der gelb gefärbten nunmehr Alkohol enthaltenden Lösung

¹ Dasselbe wurde aus käuflichem Ammoniak (29%) dargestellt, wovon zwei Drittel mit Schwefelwasserstoff übersättigt und nach erfolgter Sättigung mit dem letzten Drittel vermischt wurden.

² Obzwar nach dem Erkalten im Rohr kein Druck zu beobachten war, so wird doch während des Erhitzens ein grosser Theil der Rohren zersprengt, da offenbar das entstandene kohlen-saure Ammon das Glas sehr heftig angreift; deshalb kann man auch nicht grössere Mengen von Harnsäure auf einmal in Verwendung ziehen.

(B) durch rasches Absaugen und Auswaschen mit Alkohol getrennt. Die Krystallmasse ist ziemlich leicht zersetzlich und muss sofort aufgearbeitet werden. Zu diesem Ende wird sie in ammoniakhaltigem Wasser in der Hitze gelöst, mit Thierkohle entfärbt, dabei ist es vortheilhaft den Zutritt der Luft durch Einleiten von Kohlensäure zu verhindern. Nach ungefähr einer Stunde wird filtrirt und die Lösung, die nunmehr eine lichtgelbe Farbe besitzt, lässt man in verdünnter Essigsäure einfließen. Dadurch fällt eine fast weisse, sehr schwer lösliche krystallinische Masse aus. Dieselbe besteht aus einem Aggregat von feinen prismatischen Krystallnadeln, die zu ihrer völligen Reinigung nochmals in Ammoniak gelöst und wieder mit Essigsäure gefällt werden.

Diese Substanz, die, wie wir anfangs erwähnten, als (1)-Sulphydril-2-Amidouracyl zu bezeichnen ist, ist in Wasser ausserordentlich schwierig löslich; Alkohol, sowie die anderen gebräuchlichen Lösungsmittel vermögen sie nicht aufzunehmen. Leicht gelöst wird sie nur von Ammoniak und von concentrirter Salzsäure. Aus letzteren Lösungsmitteln waren wir im Stande ganz reine Substanz zu gewinnen und haben dieselbe beim Umkrystallisiren in völlig weissen Krystallen erhalten, die als zugespitzte monokline Prismen erscheinen. Nach dieser Bereitungsweise haben wir aus 100 g Harnsäure 75 g reines Thioproduct erhalten, welche Menge einer circa 80procentigen Ausbeute entspricht. Die Verbindung wird beim längeren Kochen mit Wasser theilweise unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Eine alkalische Lösung scheidet bei Zugabe von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd beim Erwärmen sofort Schwefelblei, beziehungsweise Schwefelquecksilber ab. Beim Erhitzen verändert sich die Substanz erst bei sehr hoher Temperatur. Um 250° C beginnt sie sich schwach röthlich zu färben und wird dann allmählig dunkelbraun, ein Schmelzen findet selbst weit über 300° C. nicht statt. Die Substanz ist krystallwasserfrei und gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

- I. 0·3977 g Substanz gaben 0·4329 g Kohlensäure und 0·1130 g Wasser.
- II. 0·3505 g Substanz gaben 0·3826 g Kohlensäure und 0·1003 g Wasser.
- III. 0·4672 g Substanz gaben 0·6736 g schwefelsaures Baryum.
- IV. 0·3805 g Substanz gaben 0·5543 g schwefelsaures Baryum.

V. 0·1937 g Substanz gaben 44·0 cm³ Stickstoff bei 751·2 mm, 18° C.

VI. 0·2021 g Substanz gaben 49·8 cm³ Stickstoff bei 746 mm, 21° C.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI
C	29·61	29·77	—	—	—	—
H	3·15	3·17	—	—	—	—
S	—	—	19·65	20·02	—	—
N	—	—	—	—	25·93	26·24

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel C₄H₅N₃SO₂, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	30·18	29·69
H	3·14	3·16
S	20·12	19·83
N	26·41	26·08

Das Thioproduct wird bei längerem Erhitzen der salzsauren Lösung unter Bildung von Schwefelwasserstoff theilweise zersetzt. Ein vollständiger Zerfall, bei welchem Chlorammonium und Schwefelwasserstoff entsteht, erfolgt bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure. Dabei wird auch eine zerfliessliche stickstoffhaltige Säure gebildet, die eine blauviolette Eisenreaction gibt. Die Reindarstellung dieses Körpers ist uns vorläufig nicht gelungen.

Die angegebene Formel des Einwirkungsproductes von Schwefelammonium auf Harnsäure haben wir auch durch Untersuchung des Ammonsalzes controlirt.

Ammonsalz. Wird der in Wasser vertheilten, völlig gereinigten Substanz Ammoniak so lange zugegeben, dass bei der Temperatur von circa 60—70° Lösung eintritt, so findet beim allmäligen Abdunsten der sofort ins Vacuum gestellten Flüssigkeit die Abscheidung von farblosen oder äusserst schwach gelblich gefärbten, grossen, anscheinend monoklinen Krystallblättchen statt. Dieselben sind nicht sehr beständig und müssen daher nach dem Absaugen rasch getrocknet werden. Die so gewonnene Verbindung ist identisch mit dem zuerst erhaltenen Einwirkungsproduct des Schwefelammoniums auf Harnsäure. Das Ammoniumsalz ist krystallwasserfrei und ver-

liert bei Temperaturen um 100° C. bereits das Ammoniak. Für die Bestimmung desselben haben wir die Substanz über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht. Der Werth, den wir gefunden haben, beweist die einbasische Natur der Verbindung.

0.4043 g Substanz gaben bei der Destillation mit verdünnter Kalilauge 0.0403 g Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3N_3SO_2-NH_3$
NH_3	9.96	9.66

Andere Metallverbindungen haben wir nicht untersucht, zumal dieselben ausserordentlich zersetzlich sind und schon nach kurzer Zeit Verfärbung erleiden.

Die mit (B) bezeichneten alkoholhaltigen Filtrate haben wir im Vacuum abdestillirt. Dabei verflüchtigen sich grosse Mengen von Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat, welche im Kühlrohr krystallinisch erstarren. Der Destillationsrückstand bildet eine amorphe, braungelb gefärbte Masse, welche in Wasser leicht löslich ist. Nach dem Entfärben scheiden diese Lösungen beim Abdunsten galeertige Massen ab, aus welchen wir charakterisirbare Producte vorläufig nicht herstellen konnten. Harnstoff war in den Massen nicht nachweisbar.

Einwirkung von Brom.

Je 5 g der Sulphydrilaminouracyl, welche in circa 30 cm^3 Wasser vertheilt sind, lösen sich beim langsamen Eintropfen von Brom allmählig auf. Dabei findet starke Erwärmung statt, und deswegen ist es nothwendig, die Einwirkung unter Abkühlung vorzunehmen. Die angegebene Menge braucht circa 20 g Brom, um vollständig gelöst zu werden. Die etwas concentrirte Flüssigkeit scheidet nach kurzer Zeit eine orangegelb gefärbte, mikrokrystallinische Verbindung (a) aus, die in Wasser nahezu unlöslich ist. Die Mutterlauge von dieser Ausscheidung, welche grosse Mengen von Bromwasserstoff, Bromammonium und freier Schwefelsäure enthält, liefert beim weiteren Concentriren eine reichliche Abscheidung krystallinischer Producte (b). Um diese nun vom Bromammonium zu befreien, wird das Ganze mit verdünntem Alkohol (1:1) behandelt. Dabei hinterbleibt

eine gelblichweisse, krystallinische, bromfreie Masse, welche von kaltem Wasser kaum, etwas leichter von siedendem gelöst wird. Aus dieser Lösung scheiden sich weisse Krystallkrusten ab.

Die Mutterlaugen von *b* liefern nach dem Abdampfen eine bedeutende Quantität einer zähen, braungelb gefärbten Masse, aus welcher Aceton eine gut krystallisirende Substanz extrahirt. Die Menge derselben war jedoch zu gering, um eine Untersuchung auszuführen.

Die Ausscheidungen (*a*) und (*b*) sind schwefelfrei. (*b*) enthält überdies auch kein Brom und ist als Uramyl anzusprechen, obwohl es zum Theil ein abweichendes Verhalten von dieser Verbindung zeigt. Während das Uramyl in seidenglänzenden Kryställchen sich abscheidet, konnten wir nur Krusten erhalten, die beim Liegen an der Luft, namentlich in feuchtem Zustand, sich bald roth färbten. Mit Salpetersäure mehrmals eingedampft, hinterbleibt ein Rückstand, der sich mit Ammoniak roth färbt. Abweichend vom Verhalten des Uramyls ist unsere Substanz gegen Ammoniak und Quecksilberoxyd. Uramyl gibt bekanntlich beim Erwärmen mit diesen Reagentien Murexid, während unsere Verbindung hiebei nur schwach rosenroth gefärbt wird. Die Verbrennung ergab jedoch Zahlen, welche mit jenen, die aus der Formel des Uramyls berechnet sind, in völliger Übereinstimmung stehen.

0·2948 g Substanz gaben 0·3628 g Kohlensäure und 0·087 g Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$
C	33·56	33·56
H	3·38	3·49

Trotz der angegebenen Differenz glauben wir, die beschriebene Verbindung doch als Uramyl bezeichnen zu dürfen, umso mehr, als die Ausscheidung (*a*) ihren Eigenschaften und Reactionsverhältnissen nach identisch ist mit der von Mulder¹ beschriebenen Bromaminobabitorsäure (Bromuramyl). Das Product (*a*) dürfte aus dem zuerst gebildeten Uramyl durch weitere

¹ Berl. Ber., 14, 1060.

Einwirkung von Brom entstanden sein. Das Product (*a*) ist, wie schon bemerkt, von orangegelber Farbe, löst sich in Wasser kaum auf und wird beim Erwärmen total zersetzt. Die hiebei entstehende Lösung zeigt ziemlich starke Fluorescenz — eine Eigenschaft, die mit der Beschreibung, die Mulder von seiner Bromverbindung gibt, vollkommen übereinstimmt. Die Brombestimmung ergab einen Werth, der auf die Formel $C_4H_4BrN_2O_3$ hinweist.

0·2482 g Substanz gaben 0·2091 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4BrN_2O_3$
Br	35·84	36·03

Der Zerfall des Sulfhydrilaminouracyls mit Brom bei Gegenwart von Wasser ist ein ziemlich complexer Vorgang, da eine Reihe von Substanzen entstehen, auch ist die Menge des verwendeten Broms von Einfluss auf den Verlauf der Reaction, denn gelegentlich erhält man statt des Uramyls oder neben sehr geringen Quantitäten desselben eine mit Isobarbitursäure entschieden identische Verbindung. Im besten Falle erhielten wir aus 5 g Thioproduct 0·9 g Uramyl. Die Bildung des Uramyls liefert jedoch einen Beweis dafür, dass bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Harnsäure die Harnstoffgruppe, welche mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen des C_3 -Restes in Verbindung steht, abgespalten wird und dass die NH_2 -Gruppe im Zersetzungsproduct mit dem mittelständigen C in Verbindung steht. Diese Thatsache ist auch mit den weiteren Beobachtungen im Einklang.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Das Sulfhydrilaminouracyl löst sich beim Kochen mit einer grösseren Quantität Essigsäureanhydrid allmählig auf. Am zweckmässigsten ist es, einen Theil der Substanz mit beiläufig der dreissig- bis fünfzigfachen Quantität Anhydrid zu vermischen und durch zwei bis drei Stunden im Sieden zu erhalten. Dabei löst sich der grösste Theil der Verbindung. Beim Abkühlen scheidet sich eine mässig gelb gefärbte, krystallisirte

Masse ab, die zumeist aus schwach glänzenden, rosettenförmig angeordneten, zu Krusten verwachsenen Krystallen besteht. Die Ausscheidung wird abgesaugt; die Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids noch eine kleine Quantität der Substanz. Eine Reinigung derselben kann nur durch öfteres Umkrystallisiren aus Essigsäureanhydrid erzielt werden, da andere Lösungsmittel eine theilweise Veränderung herbeiführen. Die nach diesen Verfahren gewonnene Verbindung bildet nach dem Trocknen im Vacuum ein Haufwerk von lockeren farblosen Krystallblättchen, welche einen intensiv süssen, hinterher schwach bitteren Geschmack besitzen. Die Substanz ist in siedendem Wasser, Amylalkohol, Essigsäure löslich, erleidet aber dadurch partielle Zersetzung. Unlöslich ist sie in Chloroform. Bei hoher Temperatur sublimirt ein kleiner Theil der Substanz, bei weitem die grössere Menge schmilzt und zersetzt sich total. Der Schmelzpunkt liegt weit über 300°. Die Analyse der bei 120° zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0·3041 g Substanz gaben 0·4715 g Kohlensäure und 0·0814 g Wasser.
 II. 0·2113 g Substanz gaben 35·5 cm³ Stickstoff bei 21° C. und 748·1 mm.
 III. 0·4534 g Substanz gaben 0·4594 g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

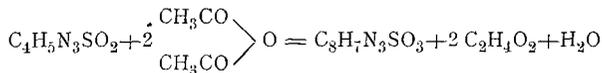
	I	II	III
C	42·28	—	—
H	2·97	—	—
N ..	—	18·82	—
S	—	—	13·91

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel C₈H₇N₃SO₂, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	C ₈ H ₇ N ₃ SO ₂	
C	42·66	42·28
H	3·11	2·97
N	18·66	18·82
S	14·22	13·91

Diese Resultate zeigen, dass die Bildung dieser Verbindung aus Sulphydrilaminouracyl im Sinne der Gleichung

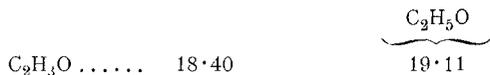


vor sich geht.

Von den beiden eingetretenen Acetylresten kann jedoch, wie eine directe Acetylbestimmung zeigt, nur einer mehr abgespalten werden.

0·4252 g Substanz gaben 0·1091 g Essigsäure.

In 100 Theilen:



Der Austritt des Acetylrestes als Essigsäure erfolgt schon bei der Einwirkung von Wasser, rascher vollzieht er sich jedoch durch verdünnte Alkalien. Der zweite in Reaction getretene Essigsäurerest kann weder durch verdünnte, noch durch concentrirte Kalilauge erzielt werden, selbst dann nicht, wenn man hohen Druck und hohe Temperatur in Anwendung bringt. Daraus lässt sich folgern, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid nicht nur Acetylierung, sondern auch Condensation stattgefunden hat.

Behandelt man das beschriebene Acetylproduct mit Wasser, so krystallisirt aus der Lösung eine neue Verbindung, die wir als

μ -Methyl- β -Oxythiazol- α -Carbonsäureureid

bezeichnet haben. Dieselbe bildet eine aus feinen glänzenden Krystallnadeln bestehende lockere Masse, die aus der siedend heissen Lösung des Acetylproductes sich beim Abkühlen ausscheidet. Da aber die Wasserquantitäten, die zur Lösung des Acetylproductes erforderlich sind (1 Theil desselben braucht circa 200 Theile Wasser), zu gross sind, so ist es zweckmässiger, das in siedendem Wasser vertheilte Product durch Zugabe von Ammoniak zu lösen. Falls die Lösung gefärbt ist, behandelt man mit Thierkohle. Nach dem Ansäuern des Filtrats mit verdünnter Salzsäure fällt das Ureid in kleinen, völlig

farblosen, verfilzten Kryställchen aus. Die Verbindung ist kaum löslich in Alkohol, Essigäther, Chloroform etc. Sie wird aber von verdünnten Alkalien und auch von Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, aufgelöst. Beim Erhitzen verändert sich die Substanz erst in sehr hoher Temperatur. Dabei sublimirt ein kleiner Theil unverändert, die Hauptmenge färbt sich dunkel und zersetzt sich ohne zu schmelzen. Die Analyse der bei 100° zur Constanz gebrachten Substanz ergab:

- I. 0·3552 g Substanz ergaben 0·5086 g Kohlensäure und 0·0930 g Wasser.
 II. 0·3445 g Substanz ergaben 0·4944 g Kohlensäure und 0·0814 g Wasser.
 III. 0·2039 g Substanz ergaben 42·1 cm³ Stickstoff bei 19° C. und 741·7 mm.
 IV. 0·4743 g Substanz ergaben 0·6054 g Bariumsulfat.
 V. 0·2613 g Substanz ergaben 0·3283 g Bariumsulfat.

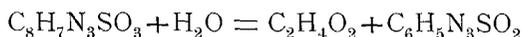
In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V
C	39·05	39·13	—	—	—
H	2·91	2·75	—	—	—
N	—	—	22·76	—	—
S	—	—	—	17·53	17·15

Die Formel $C_6H_5N_3SO_2$, welche aus diesen Daten gerechnet wurde, verlangt:

	$C_6H_5N_3SO_2$	Gefunden im Mittel
C	39·34	39·09
H	2·73	2·83
N	22·95	22·76
S	17·48	17·38

Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Acetylproduct lässt sich durch die Gleichung



zum Ausdrucke bringen und erfolgt in nahezu theoretischer Ausbeute.

Die Richtigkeit der gegebenen Formel haben wir durch Bestimmung des Moleculargewichtes mittelst des Depressimeters controlirt. Da das Ureid in Phenol, Essigsäure nur wenig löslich ist, so wurde Resorcin als Lösungsmittel verwendet. Die Bestimmungen ergaben:

Gramm Resorein	Gramm Substanz	Gramm Substanz auf 100 Lösungsmittel	Beobachtete Depression	K	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
28·8367	0·3751	1·3007	0·525	68·02 ¹	168·9	183
28·8367	0·4878	1·6930	0·695	68·02	166·1	183

Weiters haben wir eine Anzahl von Salzen dieser einbasisch auftretenden Verbindung näher untersucht.

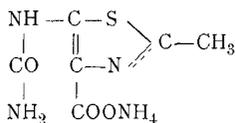
Ammoniumverbindung. Das Ureid löst sich in verdünntem Ammoniak bei mässigem Erwärmen ziemlich leicht auf. Beim Abkühlen dieser völlig farblosen, etwas freies Ammoniak enthaltenden Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das Ammonsalz in haarförmigen Nadeln ab, die nach dem Trocknen ein lockeres Haufwerk glanzloser Kryställchen darstellen. Die Verbindung ist in kaltem Wasser nicht allzuleicht löslich; sie ist sehr zersetzlich, denn schon beim Stehen im Vacuum gibt sie einen Theil des Ammoniaks wieder ab. Vollständige Verflüchtigung desselben tritt bei Temperaturen zwischen 100 und 110° C. ein. Für die Ammoniakbestimmung wurde die Verbindung über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht.

0·4959 g Substanz lieferten, mit KOH destillirt, 0·03944 g Ammoniak.

In 100 Theilen:

NH₃ 7·95.

Dieser Ammoniakgehalt würde auf die Formel C₆H₅N₃SO₂ + NH₄OH stimmen. Demgemäss müsste die Bildung des Ammonsalzes in analoger Weise, wie bei anderen Harnsäurederivaten erfolgen und wäre demselben die Formel



¹ Blumenfeld, Monatshefte für Chemie, 1895.

zuzuschreiben. Mit dieser Formel in Übereinstimmung steht der gefundene Ammongehalt (berechnet 7·79) und der Gewichtsverlust, welchen das Salz beim Erhitzen auf 110° C. erfährt.

0·2075 g Substanz verloren bei 110°, 0·0344 g Wasser und Ammoniak.

In 100 Theilen:

	<u>Berechnet</u>	
	<u>H₂O+NH₃</u>	
NH ₃ +H ₂ O	16·57	16·05

Natriumverbindung. Eine abgewogene Quantität des Ureids wurde in Wasser vertheilt und hierauf die für 1 Na entsprechende Menge einer aus metallischem Natrium bereiteten Natronlösung eingetragen. Dabei löst sich die Substanz auf und die farblose Flüssigkeit scheidet nach erfolgtem Concentriren prächtig glänzende, farblose Krystallnadeln ab, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Dieses wasserhältige Salz verwittert sehr rasch. Die Analyse der wiederholt umkrystallisirten Verbindung ergab Zahlen, welche mit den aus der Formel C₆H₆NaN₃SO₃ gerechneten vollkommen übereinstimmen.

- I. 0·3855 g Substanz gaben 0·1141 g Natriumsulfat.
 II. 0·2391 g Substanz gaben 0·2198 g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	<u>Berechnet</u>
Na	9·59	—	10·31
S	—	14·42	14·39

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass die Natriumverbindung 2 Moleküle Wasser enthält.

0·4478 g Substanz verloren bei 100° C., 0·0623 g Wasser.

In 100 Theilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
H ₂ O	13·91	13·89

Bariumsalz. Dasselbe bildet ein weisses, glanzloses, mikrokrystallinisches Pulver, welches beim Vermischen einer

siedend heissen Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbarium abgeschieden wird. Es ist selbst in kochendem Wasser nur in unbedeutenden Mengen löslich. Das Salz ist krystallwasserfrei.

Die Bariumbestimmung ergab einen mit der Formel $(C_6H_6N_3SO_3)_2Ba$ übereinstimmenden Gehalt. Für diese Bestimmung wurde die Substanz bei $140^\circ C.$ zur Gewichtskonstantz getrocknet.

0·3136 g Substanz gaben 0·1384 g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ba	25·94	25·51

Silberverbindung. Dieselbe hat eine gegen die Zusammensetzung der bisher beschriebenen Salze abweichende Zusammensetzung, insoferne als in derselben das Metall offenbar an die Stelle eines H einer NH-Gruppe eingetreten ist. Es besitzt die Zusammensetzung $C_6H_6AgN_3SO_2$. Die Verbindung scheidet sich aus der Lösung des Ammonsalzes durch Zugabe von Silbernitrat zunächst in Form einer weissen Gallerte ab. Belässt man diese Ausscheidung bei mässiger Wärme in der Flüssigkeit, so wird dieselbe krystallinisch. Das abfiltrirte ausgewaschene Silbersalz besteht aus reinen weissen Krystallnadeln, die völlig unempfindlich gegen die Einwirkung des Lichtes sind. Das bei $100^\circ C.$ getrocknete Salz ergab folgenden Silbergehalt:

0·3367 g Substanz gaben 0·1702 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

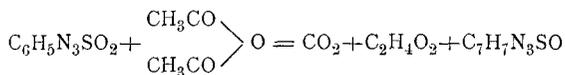
	Gefunden	Berechnet
Ag	37·64	37·24

Die Bildung des μ -Methyl- β -Oxythiazol- α -Carbonsäureureids aus dem Acetylproduct erfolgt quantitativ, sowie auch die des Acetylproductes aus dem Sulfhydrylaminouracyl sich in theoretischer Weise vollzieht.

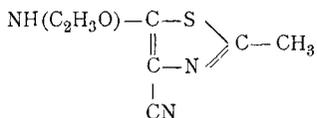
Das Ureid erleidet bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid, besser noch bei Gegenwart von essigsauerm Natron

Zersetzung, wodurch unter Kohlensäureabspaltung in nahezu theoretischer Ausbeute das μ -Methyl- β -Amidothiazol- α -Carbonsäurenitril entsteht. Man kann zur Gewinnung dieses Körpers sowohl das Ureid, als auch das Acetylproduct desselben benützen und verfährt dabei auf folgende Weise: Je 1 Theil der fein zerriebenen Substanz wird mit entwässertem, frisch geschmolzenem essigsäuren Natron (1 Theil) vermischt und mit (15 Theilen) Essigsäureanhydrid solange im Sieden erhalten, bis die nach kurzer Zeit sich einstellende, träge verlaufende Kohlensäureentwicklung ihr Ende erreicht hat. Um dies bei Verarbeitung von 20 g Substanz zu erreichen, ist es nothwendig, das Kochen circa 60 Stunden andauern zu lassen. Nach dieser Zeit wird das überschüssige Anhydrid abdestillirt. (Die letzten Spuren desselben werden im Vacuum bei der Temperatur von circa 130° verflüchtigt.) Es hinterbleibt nun eine grauweiße, bröcklige Masse, aus welcher die Reactionproducte durch Behandlung mit siedendem Chloroform extrahirt und vom essigsäuren Natron getrennt werden können. Die vereinten Chloroformauszüge liefern nach dem Abdestilliren eine schwach bräunlich gefärbte Krystallmasse, die in dem Kolben meist krustenförmig angelegt ist. Diese Rohausscheidung enthält nicht selten neben dem μ -Methyl- β -Amidothiazol- α -Carbonsäurenitril (α) noch ein zweites Product (β), welches man durch Behandlung der Masse mit Chloroform in der Kälte von ersterem trennen kann.

μ -Methyl- β -Amidothiazol- α -Carbonsäurenitril. Der in kaltem Chloroform unlösliche Theil (α) wird zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst. Die Lösung zeigt zumeist eine röthlichbraune Farbe, lässt sich mit Thierkohle leicht entfärben und liefert nach dem Abdunsten das Nitril in seidenglänzenden, ziemlich langen Nadeln, die ein cafeinartiges Ansehen besitzen. Dasselbe ist in Alkohol und Essigäther, ebenso wie im warmen Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz bei 230° gelblich grau und verflüssigt sich beim raschen Erhitzen um 280—285° C, wobei ein kleiner Theil unzersetzt sublimirt. Die Bildung dieser Substanz bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Ureid erfolgt unter gleichzeitiger Acetylirung, conform der Gleichung



in nahezu theoretischer Ausbeute und stellt das nach der Formel



constituirte Acetyl- μ -Methyl- β -Amidothiazol- α -Carbonsäurenitril dar. Die Analyse der getrockneten Substanz ergab:

- I. 0·2691 *g* Substanz gaben 0·4532 *g* Kohlensäure und 0·0908 *g* Wasser.
 II. 0·4362 *g* Substanz gaben 0·5667 *g* Bariumsulfat.
 III. 0·3243 *g* Substanz gaben 65·5 *cm*³ N bei 752·7 *mm* und 18·5° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{SO}$
C	45·93	—	—	46·40
H	3·74	—	—	3·86
S	—	17·84	—	17·67
N	—	—	23·04	23·20

Dieses acetylrte Nitril ist ausserordentlich widerstandsfähig. Es spaltet weder bei der Einwirkung von Alkalien, noch bei Behandlung mit Wasser das Acetyl ab. Dabei findet auch keine Verseifung, beziehungsweise Ammoniakentwicklung statt. Nur Säuren (verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure) verändern die Verbindung unter Essigsäureabspaltung und bilden ein später zu besprechendes Product, welches auch aus der Substanz (β) erhalten werden kann.

Acetylproduct des μ -Methyl- β -Amidothiazol- α -Carbonsäureamid.

Der mit β bezeichnete, in kaltem Chloroform leicht lösliche Antheil dient zur Gewinnung dieser Verbindung, welche nach dem Verjagen des Lösungsmittels zunächst in unreinem, noch stark gefärbten Zustande hinterbleibt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol (eventuell Entfärbung) kann noch ein kleiner Rest von α entfernt werden und man erhält endlich ein

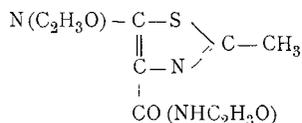
glanzloses Krystallpulver. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich beim langsamen Verdunsten in kleinen Krystallkörnern ab, die auch von Essigäther aufgenommen werden. Die Substanz schmilzt ohne sich zu zersetzen und verflüchtigt sich theilweise in hoher Temperatur. Der Schmelzpunkt wurde zu 176—178° C. (uncorr.) gefunden. Die Analyse dieser wasserfreien, bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_9H_{11}N_3SO_3$ abgeleitet werden konnte.

- I. 0·2391 g Substanz gaben 0·3953 g Kohlensäure und 0·0998 g Wasser.
 II. 0·2686 g Substanz gaben 0·4391 g Kohlensäure und 0·1071 g Wasser.
 III. 0·3482 g Substanz gaben 0·3374 g Bariumsulfat.
 IV. 0·3030 g Substanz gaben 47·1 cm^3 N bei 753 mm und 16° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_9H_{11}N_3SO_3$
	I	II	III	IV	
C	45·09	44·55	—	—	44·81
H	4·63	4·42	—	—	4·56
S	—	—	13·30	—	13·27
N	—	—	—	17·94	17·42

Entsprechend der Formel:



spaltet die Verbindung zwei Acetylreste bei der Einwirkung von Kalilauge in Form von Essigsäure ab.

0·4307 g Substanz lieferten 0·2190 g Essigsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5O	36·44	35·68

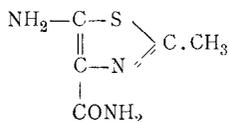
Auffallenderweise zersetzt sich das Acetylproduct bei Einwirkung wässriger Alkalien in tiefgehender Weise, so dass nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit eine deutliche Schwefelwasserstoffentwicklung wahrzunehmen ist. Deswegen musste das Destillat, welches bei der Acetylbestimmung erhalten wurde,

vorerst mit Bleioxyd vom Schwefelwasserstoff befreit werden. Die bleihältige Lösung musste nach dem Abdampfen neuerdings mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen werden.

Dieses Acetylproduct wird bei der weiteren Einwirkung von Essigsäure und essigsaurem Natron vollständig in das früher beschriebene Nitril verwandelt, und deswegen ist diese Verbindung in der Reaktionsmasse, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf μ -Methyl- β -Oxythiazol- α -Carbonsäureureid erhalten wird, nicht jedesmal aufzufinden.

Die Producte (α) und (β) sind auch häufig dem μ -Methyl- β -Oxythiazol- α -Carbonsäureureid, welches aus dem Sulfhydrilaminouracyl und Essigsäureanhydrid dargestellt wurde, beigemischt, falls die Einwirkung des Essigsäureanhydrids zu lange angedauert hat.

Die beiden Verbindungen (α) und (β) liefern bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure selbstverständlich die gleichen Umsetzungsproducte; ersteres wird unter Abspaltung der beiden Acetylreste, letzteres unter Austritt von Essigsäure und Aufnahme von Wasser in das nach der Formel



constituirte

μ -Methyl- β -Amidothiazol- α -Carbonsäureamid

verwandelt. Behufs Darstellung dieser Verbindung wird das Nitril (5 g) oder die Substanz β mit (150 cm^3) Salzsäure (1:3) am Rückflusskühler durch längere Zeit erhitzt. Dabei erfolgt Bildung von Schwefelwasserstoff, der offenbar in Folge totaler Zersetzung eines Theiles der Substanz entsteht. Die Lösung färbt sich gelb, und wenn die Einwirkung durch etwa sechs Stunden angedauert hat, so ist fast die ganze Masse in das Säureamid verwandelt.

Nach dem Abdampfen der verdunsteten Salzsäure bleibt eine intensiv goldgelb gefärbte, krystallinische Masse zurück, die noch immer eine kleine Menge von den unzersetzten Producten (α und β) enthält. Der Rückstand wird demzufolge

mit Chloroform extrahirt, wodurch letztere entfernt werden. Der in Chloroform unlösliche Antheil liefert nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gelblichweiss gefärbte Krystallblättchen, die nicht selten eine ziemliche Grösse erreichen. Herr P. Dr. P. Heberdey hat die Liebenswürdigkeit gehabt, die Substanz im mineralogischen Institute des Herrn Prof. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilte uns freundlichst Folgendes mit:

Die Krystalle sind schlecht ausgebildet und besitzen krumme Flächen.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 2 \cdot 783 : 1 : 1 \cdot 278$$

$$\eta = 69^\circ 22'$$

Formen (100)(110)(013).

Winkelwerthe:

100 : 013	70° 14'
100 : 110	68 58
110 : $\bar{1}$ 10	42 4
100 : 001	69 22
010 : 111	52 46.«

Das Amid ist in kaltem Wasser, in heissem Alkohol, Chloroform etc. kaum löslich; nur siedendes oder angesäuertes Wasser nehmen die Verbindung leicht auf. Die wässrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen gelblichweissen, lichtbeständigen, mit Kupferacetat einen dunkelblauviolett gefärbten Niederschlag. Die Substanz verträgt hohe Temperaturen, ohne sich zu zersetzen. Beim Schmelzpunkt (derselbe liegt weit über 300°) findet totale Zersetzung statt. Die Stickstoff- und Schwefelbestimmung ergab Zahlen, die mit der Formel $C_3H_7N_3SO$ in bester Übereinstimmung stehen.

I. 0·1773 g Substanz gaben 41 8 cm^3 Stickstoff bei 753 mm und 19° C.

II. 0·1989 g Substanz gaben 0·3045 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_3H_7N_3SO$
	I	II	
N	26·88	—	26·75
S	—	21·02	20·38

Das Amid enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° C. allmählig abgegeben werden.

I. 0·2009 g Substanz verloren bei 100° C., 0·0205 g Wasser.

II. 0·2221 g Substanz verloren bei 100° C., 0·0232 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_5H_7N_3SO + 2H_2O$
H ₂ O	10·20	10·44	10·28

Auch das Amid ist gegen Alkalien sehr widerstandsfähig. Man kann es mit denselben die längste Zeit, selbst in sehr concentrirter Lösung erhitzen, ohne dass Ammoniakentwicklung eintritt. Versetzt man diese Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit die Verbindung wieder in den charakteristischen goldgelben oder gelblichbraunen Krystallblättchen unverändert ab. Säuren hingegen zersetzen das Amid bei längerer Einwirkung theilweise. Wird die Lösung desselben in concentrirter Salzsäure mit Zinn behandelt, so tritt lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Dabei zerfällt die Verbindung total und es entsteht neben Chlorammonium eine nicht krystallisirt zu erhaltende, stickstoffhältige, sehr hygroskopische Substanz.

In verhältnissmässig einfacher Weise lässt sich das Amid durch die

Einwirkung von schmelzendem Kali

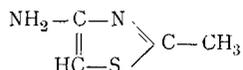
in die zugehörige Säure verwandeln.

Schmilzt man das Amid (1 Theil) mit Ätzkali (8 Theile) im Silbertiegel, so findet, sobald die Temperatur etwa auf 260 bis 280° gestiegen ist, lebhafte Ammoniakentwicklung statt. Dabei wird die anfänglich braungelb gefärbte Schmelze allmählig entfärbt. Sobald die Ammoniakentwicklung nicht mehr wahrnehmbar ist, lässt man erkalten, löst die Schmelze in Wasser und neutralisirt genau mit verdünnter Salpetersäure (Abspaltung von Schwefel beim Schmelzen erfolgt nicht, was daraus hervorgeht, dass die wässerige Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure keine Schwefelwasserstoffentwicklung zeigt). Das Filtrat wird hierauf mit Silbernitrat gefällt. Es entsteht ein

ductes, welches offenbar aus demselben durch Abspaltung von Kohlensäure



entstanden ist und als



μ -Methyl- β -Amidothiazol zu betrachten ist.

Die Reinigung dieser Substanz, deren salzsaure Verbindung in Alkohol leicht löslich ist, ist ziemlich verlustbringend, weil die Lösungen beim Stehen an der Luft sich theilweise verändern und braun werden. Durch Schütteln der sehr verdünnten alkoholischen Lösung mit Thierkohle in der Kälte kann nach dem raschen Abdunsten der filtrirten Flüssigkeit im Vacuum die Substanz in nahezu farblosen oder schwach gelblich gefärbten Kryställchen (prismenförmige Blättchen) erhalten werden. Dieselben müssen sogleich von der Mutterlauge durch Absaugen auf einer porösen Thonplatte getrennt und getrocknet werden. Die Substanz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Farbreaction. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung um 250° unter Braunwerden und Aufblähen. Ein eigentliches Schmelzen findet nicht statt. Die Chlor- und Stickstoffbestimmung ergab Werthe, welche mit den aus der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S} + \text{HCl}$ gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0·1354 g Substanz gaben 22·7 cm^3 Stickstoff bei 748·1 mm und 23° C.
 II. 0·2431 g Substanz gaben 0·2301 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
N	18·59	—	18·60
Cl	—	23·41	23·58

Die wässrige Lösung der Salzsäureverbindung wird auf Zusatz von Ätzkali getrübt. Schüttelt man mit Äther, so löst

sich die Ausscheidung auf und es hinterbleibt nach dem Abdunsten der ätherischen Flüssigkeit eine ziemlich luftempfindliche, krystallinische Substanz zurück, auf deren Untersuchung wir wegen Materialmangels nicht eingehen konnten. Unsere Verbindung ist mit dem von Traumann¹ aus Thioharnstoff und Chloraceton synthetisch dargestellten α -Methyl- μ -Amidothiazol (Methylthiacylamin) isomer und ist wie dieses ziemlich veränderlich. Nach den Angaben von Tscherniak und Norton,² welche das Methylthiacylamin als Sulfocyanpropiumin seinerzeit beschrieben haben, verharzt die Verbindung beim Stehen an der Luft.

Die Entstehung, das Verhalten und die Zusammensetzung der in Vorstehendem beschriebenen Verbindungen ist, wie wir glauben, beweisend für den Zusammenhang derselben mit dem Thiazol und dessen Abkömmlingen, und es würde, um die Beweiskette zu schliessen, noch erforderlich sein, das μ -Methyl- β -Amidothiazol, beziehungsweise dessen Carbonsäure mit Hilfe der Diazoverbindung in das zugehörige μ -Methylthiazol, beziehungsweise μ -Methyl- β -Thiazolcarbonsäure zu verwandeln. Bekanntlich hat Wohmann³ in seiner Untersuchung »der Diazoverbindungen der Thiazolreihe und ihrer Reactionen« gezeigt, dass der μ -Amido- α -Methylthiazol- β -Carbonsäureester durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt wird, welche bei der Einwirkung von Haloidsäuren zunächst eine halogensubstituirte α -Methyl- β -Thiazolcarbonsäure bildet, aus welcher er einerseits die entsprechende Oxysäure, andererseits die α -Methyldiazol- β -Carbonsäure erhalten konnte.

Durch die gleiche Reaction könnte unsere μ -Methyl- β -Amidothiazol- α -Carbonsäure in μ -Methylthiazol- α -Carbonsäure oder in μ -Methyl- β -Oxythiazol- α -Carbonsäure umgewandelt werden. Unser μ -Methyl- β -Amidothiazol müsste das μ -Methylthiazol bilden. Versuche in dieser Richtung konnten wir

¹ Ann. für Chem. und Pharm., 249, S. 37.

² Berl. Ber., 16, 345.

³ Ann. für Chem. und Pharm., 259, 271.

wegen Materialmangels nicht anstellen; wir behalten uns jedoch vor, über die Resultate derselben, sowie wir grössere Mengen unserer mühevoll darzustellenden Substanzen wieder gewonnen haben, Mittheilung zu machen.

Wir können aber schon jetzt über ein Product Bericht erstatten, welches durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf das μ -Methyl- β -Amidothiazol- α -Carbonsäureamid entsteht. Bei dem Versuch, der darauf abzielte, das Amid mit Hilfe von salpetriger Säure in die zugeordnete Säure zu verwandeln, beobachteten wir, dass hiebei eine Überführung des CONH_2 -Restes in die COOH -Gruppe nicht erfolgt, sondern dass eine Verbindung entsteht, welche offenbar als ein Azimidoprodukt zu betrachten ist.

Die Bildung einer derartigen Verbindung ist aber unbedingt mitbeweisend für die Zusammengehörigkeit unserer Substanzen mit den Thiazolderivaten, zumal Wohmann¹ gefunden hat, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf seinen Amidothiazolcarbonsäureester zunächst eine Diazoverbindung entsteht, welche durch Alkohol in ein Azimidoprodukt überführt wird.

Die Darstellung unseres Azimidokörpers haben wir in folgender Weise durchgeführt:

5 g des μ -Methyl- β -Amidothiazol- α -Carbonsäureamids wurden nach Wohmann's Angaben in 50 cm^3 entsprechend verdünnter Salzsäure gelöst und unter Abkühlung mit einer Kaliumnitritlösung allmählig versetzt. Dabei scheidet sich ein schwer lösliches, lichtgelb gefärbtes, in Blättchen krystallisirendes Product ab. Während des Eintragens des Nitrits entweicht salpetrige Säure und es zeigte sich, dass zur Umsetzung es genügt, 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. der Substanz wirken zu lassen. Sowie eine Vermehrung der Ausscheidung nicht mehr erfolgt, wird die Flüssigkeit aufgeköcht, wobei etwas Stickstoff und salpetrige Säure entweicht und dann im Vacuum abdestillirt. Es hinterbleibt nun eine röthlich gefärbte, krystalinische Masse, die durch Extraction mit Alkohol vom Chlor-natrium getrennt wird. Die eingeengte alkoholische Lösung

¹ L. c.

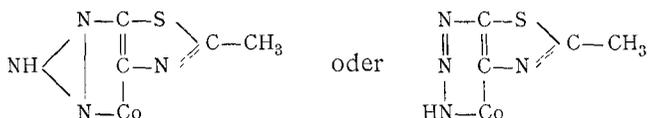
scheidet gelblich weisse Krystallblättchen ab, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können. Die so gewonnene Verbindung ist salzsäurefrei. Beim Erhitzen auf circa 270—280° C. tritt Zersetzung ein; dabei bräunt sich die Substanz, bläht sich auf ohne eigentlich zu schmelzen und verpufft. Die Lösungen dieser Verbindung sind nicht sehr beständig und färbt sich namentlich die wässrige beim längeren Stehen dunkel. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_5H_4N_4SO$ abgeleitet werden konnte.

- I. 0·2808 g Substanz gaben 0·3654 g Kohlensäure und 0·0560 g Wasser.
 II. 0·2246 g Substanz gaben 0·3128 g Baryumsulfat.
 III. 0·2069 g Substanz gaben 60·4 cm^3 Stickstoff bei 747·5 mm und 21·8° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	35·49	—	—	35·71
H	2·21	—	—	2·38
S	—	19·12	—	19·04
N	—	—	32·59	33·15

Unsere Verbindung, welche wir als μ -methylazimidothiazol- α -carbonsäure bezeichnen wollen, zeigt gegen das Azimido-product Wohmann's insoferne eine Abweichung, als zur Bildung der letzteren zwei Moleküle der Diazoverbindung verwendet wurden, während unsere Substanz aus einem Molekül des Säureamids entstanden ist. Die Constitution würde demnach durch die Formeln



ausgedrückt werden können. Selbstverständlich kann eine endgiltige Entscheidung, welche der beiden Formeln die

748 H. Weidel u. L. Niemiłowicz, Thiazolderivate aus Harnsäure.

thatsächlichen Verhältnisse zum Ausdruck bringt, nur durch weitere Versuche erfolgen und wir behalten uns Mittheilungen in dieser Richtung vor. _____ .

Zum Schlusse müssen wir Herrn Dr. F. Wenzel, der uns in anerkennenswerther Weise bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützte, unseren verbindlichsten Dank aussprechen.
