

das sich in Wasser sehr schwer löst und sich beim Abkühlen der Lösung in Flocken abscheidet. Die Substanz sintert bei 210° und ist bei $217\text{--}218^{\circ}$ geschmolzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{SO}$.

Procente: N 26.66.

Gef. » » 26.37.

Die Substanz ist in absolutem Alkohol schwer, in verdünntem leichter löslich und wird auch von wässrigem Acetou leicht aufgenommen.

Verhalten gegen concentrirte Salzsäure.

5 g der Substanz werden mit 100 ccm Salzsäure (1.19 spec. Gewicht) eine halbe Stunde unter Umschütteln gekocht. Man setzt dann ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und filtrirt nach dem Erkalten. Der Filtrerrückstand wird nochmals mit starker Salzsäure ausgekocht und schliesslich aus Eisesig umkrystallisirt. Die so erhaltenen Nadeln wurden durch den Schmelzpunkt 235° und die Analyse als Diphenylharnstoff erkannt. Das salzsaure Filtrat sonderte nach starker Concentration neben grossen, grünlichen Krystallen von Semicarbazidchlorhydrat feine Nadeln ab, welche mechanisch abgetrennt und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Dieselben schmolzen bei 177° und erwiesen sich identisch mit Thiourazol.

475. Martin Freund und Carl Meinecke: Ueber Derivate des Thiobiazolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des phys. Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 16. October; mitgetheilt von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit ist Pulvermacher¹⁾ durch Addition von Senfölen an Hydrazin zu monoalkylirten Thiosemicarbaziden $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHR}$ gelangt. Dieselben liessen sich in Säurederivate



verwandeln, welche durch Erwärmen mit Acetylchlorid unter Wasserabspaltung in wohlcharakterisirte Basen übergangen.

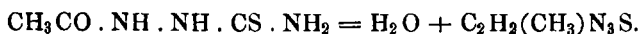
Es schien nicht ohne Interesse, den Verlauf dieser Reaction bei dem von Freund u. Imgart²⁾ hergestellten unsubstituirt Thiosemicarbazid $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ kennen zu lernen, und wir haben daher einige Versuche nach dieser Richtung hin unternommen.

Wie zu erwarten, nimmt das Thiosemicarbazid leicht ein Säureradical auf. Wir haben das Formyl- und Acetyl-Derivat dargestellt und

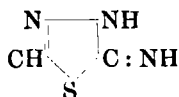
¹⁾ Diese Berichte 28, 612.

²⁾ Diese Berichte 28, 946.

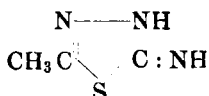
daraus bei der Behandlung mit Acetylchlorid schön krystallisierte Basen erhalten, deren Bildung in folgender Weise vor sich geht:



Pulvermacher hat die von ihm erhaltenen substituirten Verbindungen als Derivate des Imidothiobiazolins erkannt, und da bei der völligen Analogie in der Art der Herstellung die von jenem erbrachten Constitutionsbeweise auch für die von uns untersuchten Verbindungen Giltigkeit beanspruchen können, so wäre die aus dem Formylthiosemicarbazid hergestellte Base demnach als Imidothiobiazolin¹⁾

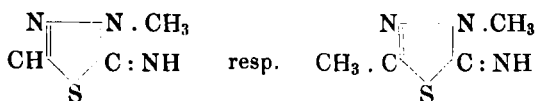


die aus dem Acetylderivat gewonnene Verbindung als *c*-Methyl-imidothiobiazolin

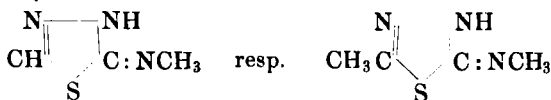


zu bezeichnen:

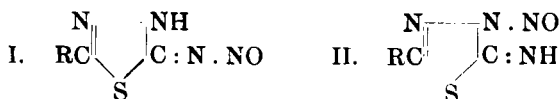
Obgleich hiernach diese Basen zwei Imidogruppen aufweisen, liefern sie beim Behandeln mit Jodmethyl nur Monomethylproducte. Falls die oben angegebenen Formeln in der That richtige sind, muss man diesen Methylderivaten die Constitution:



zuschreiben. Wenn nämlich die Substitution in der Seitenkette erfolgt wäre, müssten die Verbindungen mit den von Pulvermacher erhaltenen Körpern



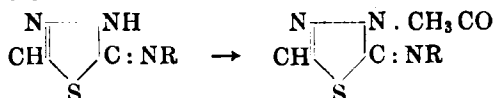
identisch sein, während sie sich mit denselben isomer erwiesen haben. Dem Verhalten gegen Jodmethyl entspricht das gegen salpetrige Säure; auch hierbei wird nur eine Nitrosogruppe aufgenommen. Von den beiden in Frage kommenden Formeln



¹⁾ Vergl. Freund, diese Berichte 23, 2821; 24, 4178.

wird man die zweite bevorzugen, weil die von Pulvermacher untersuchten Basen, in denen das Imid in der Seitenkette substituiert war, nichtadestoweniger Nitrosoderivate zu bilden vermögen.

Beachtenswerth ist das Verhalten der Acetylderivate. Während nämlich die Ausgangskörper basische Eigenschaften besitzen, sind die Derivate, die durch Eintritt einer Acetylgruppe entstehen, starke Säuren, welche wohlcharakterisirte Salze bilden. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich das eingetretene Acetyl wieder abspalten. Da die von Pulvermacher studirten substituirten Basen ebenfalls Acetylproducte liefern

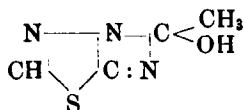


so wird man den von uns gewonnenen Körpern die Formeln



zuerteilen und annehmen müssen, dass die sauren Eigenschaften der Seitenimidogruppe erst dann sich geltend machen können, wenn die basische Kernimidogruppe durch Eintritt von Acetyl neutralisirt worden ist.

Versuche, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des Acetyl-*n*-methylimidothiobiazolins die Frage nach der Constitution der Derivate zu lösen, führten leider nicht zum Ziel, so dass auch die Formulirung



nicht ausgeschlossen erscheint.

Formylthiosemicarbazid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHNHCHO}$.

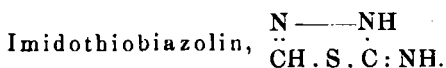
1 g Thiosemicarbazid wurde fein gepulvert unter Rückfluss mit überschüssiger krystallisirter Ameisensäure gekocht. Nach völliger Lösung erstarrte die noch heisse Flüssigkeit zu einem Krystallkuchen, der zerkleinert, mit Eiswasser gewaschen und aus heissem Wasser oder Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Die Krystalle bestehen aus unregelmässigen Tafeln vom Schmp. 174—175°. Sie sind löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reducirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{OS}$.

Procente: C 20.17, H 4.2, N 35.33.

Gef. " " 20.4, " 4.47, " 34.92.

Die Formylgruppe muss an die Stelle eines Wasserstoffatoms in der Amidgruppe des Hydrazinrestes getreten sein, da der Körper keine basischen Eigenschaften mehr besitzt und sich auch nicht mit Benzaldehyd condensiren lässt.



Lässt man auf Formylthiosemicarbazid überschüssiges Acetylchlorid bei Zimmertemperatur einwirken, so tritt nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung eine Reaction ein; ohne sich zu lösen wird das Carbazid nach mehreren Stunden völlig in eine weisse lockere Masse verwandelt, die im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist. Durch Krystallisation aus sehr wenig Wasser erhält man schöne, fächerförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 149—150°. Dieselben stellen das Chlorhydrat einer Base dar, die aus der concentrirten wässrigen Lösung durch starke Natronlauge abgeschieden wird. Es fällt in der Kälte ein weisser krystallinischer Niederschlag, unlöslich in überschüssigem Alkali. Aus wenig Wasser krystallisiren Nadeln vom Schmp. 191°. Die Base ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform; sie reducirt Fehling'sche Lösung, jedoch erst beim Erwärmen; Eisenchlorid ist selbst beim Kochen ohne Einwirkung. Quecksilberoxyd entschwefelt die Base nicht.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$.

Procente: C 23.76, H 2.97, N 41.58, S 31.68.

Gef. » » 24.2, » 3.11, » 41.43, » 31.74.

Nitrosoverbindung, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{NO})\text{N}_3\text{S}$. 1 g salzsaures Imidothiobiazolin wurde in neutraler wässriger Lösung unter Eiskühlung allmählich mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Es schied sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ab; derselbe wurde abgesogen, mit Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet Schmp. 220° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{SO}$.

Procente: C 18.46, H 1.53, N 43.08.

Gef. » » 18.24, » 1.95, » 43.27.

Methylderivat, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HJ}$. 0.5 g Imidothiobiazolin wurden in Methylalkohol heiss gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl im Einschlussrohr bei 100° 3 Stunden digerirt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr schöne Nadeln, welche, mit Aether ausgewaschen, gegen 215° sinterten und bei etwa 243° sich zersetzten. Die in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Krystalle erwiesen sich als das Jodhydrat einer Base. Dieselbe schied sich bei Zusatz von Natronlauge als Oel ab, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Analyse: Ber. für $C_3H_6N_3SJ$.

Procente: C 14.81, H 2.47, N 17.28.

Gef. » » 15.15, » 2.88, » 17.58.

Acetylderivat, $C_2H_2(C_2H_3O)N_3S$. Lässt man Acetylchlorid unter Druck auf Formylthiosemicarbazid einwirken, so entsteht nicht das salzsaure Salz des Imidothiobiazolins, sondern ein Acetylderivat dieser Base.

0.5 g Carbazid wurden mit überschüssigem Acetylchlorid im Einschlussrohr 3 Stunden bei 100° digerirt. Nach dem Erkalten zeigte der Rohrinhalt grosse, glänzende Krystallblätter. Durch Krystallisation aus heissem Wasser wurden nadelförmige Krystalle vom Schmp. 268° erhalten. Dieselben sind in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in verdünntem Alkohol. Ferner löst sich der Körper in Alkali und fällt bei Zusatz von Chlorammonium unverändert wieder aus; er reducirt Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht, ebensowenig giebt er mit Eisenchlorid eine Färbung.

Analyse: Ber. für $C_4H_5N_3SO$

Procente: C 33.57 H 3.49 N 29.37 S 22.39.

Gef. » » 33.93 » 3.63 » 29.11 » 22.96.

Zur Abspaltung der Acetylgruppe wurde 1 g des Körpers mit 5procentiger Schwefelsäure 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt, zur Trockne eingedampft und mit heissem absoluten Alkohol ausgelaugt. Das Alkoholfiltrat hinterlässt beim Verdampfen ein weisses Pulver. Durch Krystallisation aus wenig Wasser wurden wohlausgebildete Krystalle vom Schmp. 191° , und mit Salzsäure ein Chlorhydrat vom Schmp. $149-150^{\circ}$ erhalten. Die Abspaltbarkeit der Acetylgruppe ist hiermit erwiesen. Umgekehrt lässt sich die freie Base durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid in das oben beschriebene Acetylderivat überführen.

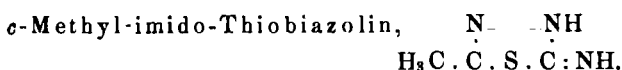
Acetylthiosemicarbazid, $H_2N \cdot CS \cdot NHNHCOCH_3$.

Uebergiesst man das feingepulverte Thiosemicarbazid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so tritt Erwärmung und Aufschäumen ein. Die Reaction wurde durch Erwärmen noch verstärkt, und man erhielt so eine zähflüssige Masse, die zu einem Krystallkuchen erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 165° . Sie sind ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol. Der Körper zeigte gegen Fehling'sche Lösung und Eisenchlorid dasselbe Verhalten wie die entsprechende Formylverbindung.

Analyse: Ber. für $C_3H_7N_3SO$.

Procente: C 27.06 H 5.26 N 31.58.

Gef. » » 26.83 » 5.64 » 31.74.



Zur Darstellung dieses Körpers braucht man nicht von der Acetylverbindung auszugehen, sondern man erhält denselben auch durch directe Einwirkung von Acetylchlorid auf Thiosemicarbazid. Letzteres wurde fein gepulvert mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade angewärmt, wobei unter heftiger Reaction eine klare Lösung entstand, die beim Erkalten erstarrte. Aus der Lösung in heissem, verdünnten Alkohol schieden sich weisse Nadeln vom Schmp. 110° ab, welche sich als das Chlorhydrat der erwarteten Base erwiesen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3\text{SCl}$.

Procente: N 27.72.

Gef. » » 27.39.

Die freie Base krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmp. 235°, welche Fehling'sche Lösung in der Wärme reduciren. Sie ist auch in heissem Alkohol löslich, von Aether, Benzol und Chloroform wird sie nicht aufgenommen. Durch Kochen der wässrigen Lösung mit Quecksilberoxyd tritt keine Veränderung ein.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{S}$.

Procente: C 31.3, H 4.35, S 27.82.

Gef. » » 31.39, » 4.68, » 28.09.

Die Nitrosoverbindung $\text{C}_3\text{H}_4(\text{NO})\text{N}_3\text{S}$, wird aus der neutralen wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumnitrit als rothgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Schmp. 227° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{SO}$.

Procente: C 25.0, H 2.77, N 38.82.

Gef. » » 24.76, » 3.18, » 38.85.

Methylderivat, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HJ}$. Die methylalkoholische Lösung der Base wurde mit Jodmethyl 3 Stunden auf 100° erhitzt, das Reactionsproduct eingedampft und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen Nadeln schmelzen bei 215°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{SJ}$.

Procente: N 16.38.

Gef. » » 16.3

Das Chlorhydrat, aus dem jodwasserstoffsauren Salz mittels Chlorsilber bereitet, schmilzt bei 285°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3\text{SCl}$.

Procente: C 29.0, H 4.84.

Gef. » » 28.86 » 5.21.

Die freie Base ist ölig.

Acetylderivat, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_3\text{S}$. Lässt man auf das freie Thiosemicarbazid überschüssiges Acetylchlorid bei 100° unter Druck

einwirken, so entsteht nicht das salzsaure Salz, sondern ein Acetyl-derivat des *c*-Methylimidothiobiazolins. Das Reactionsproduct, eine weisse krystallinische Masse, wurde durch Lösen in viel heissem Wasser in weissen Nadeln vom Schmp. 292° gewonnen. Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von sehr viel heissem Wasser oder kochendem Amylalkohol unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_5H_7N_3SO$.

Procente: C 38.31, H 4.46, N 26.75.

Gef. » » 37.80, » 4.75, » 26.69.

Dass in dem Körper in der That nichts anderes als das Acetyl-derivat des *c*-Methylimidothiobiazolins vorliegt, geht daraus hervor, dass einerseits durch Kochen des *c*-Methylimidothiobiazolins mit Essigsäureanhydrid dasselbe Acetylderivat resultirte, andererseits beim Kochen der Acetylverbindung mit 5 procentiger Schwefelsäure die Base gebildet wird.

Analog dem Derivat in der Formylreihe reducirt auch diese Acetylverbindung Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht.

Wird die Acetylverbindung in 30 procentiger Natronlauge heiss gelöst, und die Lösung etwas eingengt, so scheidet sich beim Abkühlen das Natriumsalz krystallinisch aus. Dasselbe wurde abgesogen, in kaltem absoluten Alkohol gelöst und durch Ligroin ausgefällt. So erhält man das Product in langen, sehr feinen Nadeln vom Schmp. 179° . Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Bei Zusatz von Säuren, ebenso beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol, scheidet sich die Acetylverbindung wieder aus.

Analyse: Ber. für $C_5H_6N_3SONa$.

Procente: Na 12.85.

Gef. » » 12.47.

Als die Natriumverbindung mit Benzol als Vertheilungsmittel und überschüssigem Jodmethyl im Einschlussrohr 3 Stunden bei 100° digerirt wurde, zeigte sich in der Flüssigkeit eine braune Substanz, welche aus absolutem Alkohol in rothbraunen Blättchen vom Schmp. $205-207^{\circ}$ erhalten wurde. Aus der Benzollösung konnte ferner durch Eindampfen und Umkrystallisiren aus kaltem Wasser ein in Nadeln krystallisirendes Product vom Schmp. 70° gewonnen werden.

Da die analytischen Werthe sich mit den zu erwartenden Verbindungen nicht in Einklang bringen liessen, und die Ausbeute eine sehr geringe war, wurde auf eine nähere Untersuchung der Producte verzichtet.