

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{11}N_3)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 22.79.

Gef. » » 23.02.

Das Pikrat fällt in gelben, bei 174° schmelzenden Krystallchen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 18.66.

Gef. » » 18.71.

Berlin, den 29. November 1896.

546. W. Marckwald und E. Sedlacek: Ueber einige Derivate des Methylhydrazins.

[Aus dem II. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juli von Hrn. W. Marckwald.)

(Eingegangen am 5. Dezember.)

Thiosemicarbazide aus aliphatischen Hydrazinen sind bisher noch sehr wenig untersucht worden. Wir haben daher aus Methylhydrazin und Senfölen einige dieser Körperklasse angehörige Verbindungen dargestellt und das 1-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid näher untersucht. Stereoisomere Verbindungen haben wir nicht aufzufinden vermocht. Die Reactionen des Methylphenylthiosemicarbazids machen es wahrscheinlich, dass dieser Verbindung die Antiform



zukommt, welche bei den Derivaten des Methylhydrazins im Gegensatz zu denjenigen aromatischer Hydrazine beständig zu sein scheint, so dass eine Umlagerung in die Synform nicht gelingt.

1, 4 - Dimethylthiosemicarbazid, $CH_3NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$, entsteht beim Vermischen ätherischer Lösungen von Methylsenföl und Methylhydrazin. Es fällt in weissen Krystallchen aus, die bei 138° schmelzen, in heissem Wasser und Alkohol leicht, in der Kälte, sowie in Aether schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_3H_9N_3S$.

Procente: N 35.3.

Gef. » » 35.5.

1 - Methyl - 4 - äthylthiosemicarbazid,
 $C_2H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$,

entsteht aus Aethylsenföl wie die obige Verbindung. Es ist in Alkohol, Benzol und warmem Wasser leicht, in Aether und Ligroin wenig löslich und schmilzt bei 84° .

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}N_3S$.

Procente: N 31.5.

Gef. » » 31.8.

Diese beiden Thiosemicarbazide sind starke Basen. Aus dem letzteren wurde ein Platinsalz dargestellt, welches aus der wässrigen Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid als braunrother, kry-stallinischer Niederschlag ausfällt. Die Analyse zeigte, dass das Carbazid in diesem Salz sich als zweiseitige Base befindet.

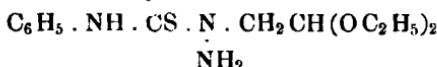
Analyse: Ber. für $C_4H_{11}N_3S \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 35.9.

Gef. » » 36.1.

1 - Methyl - 4 - phenylthiosemicarbazid,
 $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$,

ist bereits von v. Brüning¹⁾ beschrieben worden. Da E. Fischer und Hunsalz²⁾ gefunden haben, dass das Thiosemicarbazid aus Phenylsenföl und Acetalylhydrazin die Constitution



besitzt, da es durch salpetrige Säure in Acetalylphenylthiobarnstoff umgewandelt wird, so war die Frage zu prüfen, ob dem Methylphenylthiosemicarbazid vielleicht die entsprechende Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$ zukäme. Dies ist indessen nicht der Fall. Salpetrige Säure wirkt auf das Carbazid nur spaltend unter Bildung von Phenylsenföl ein.

Das Methylphenylthiosemicarbazid ist ebenfalls basisch und bindet ein Molekül Salzsäure. Man erhält das Salz in weissen Krystallen, wenn man die gesättigte, alkoholische Lösung der Base mit viel concentrirter Salzsäure versetzt. In Alkohol ist das Salz sehr leicht, in Wasser etwas schwerer, in Salzsäure sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_{11}N_3S \cdot HCl$.

Procente: Cl 16.3.

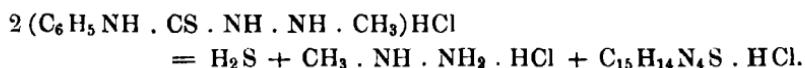
Gef. » » 17.0.

Wenn man dieses Salz erhitzt, so schmilzt es gegen 120° unter Gasentwicklung zusammen, erstarrt aber gegen 130° wieder und schmilzt dann erst gegen 230° . Beim ersten Schmelzen entweicht Schwefelwasserstoff. Ein quantitativer Versuch zeigte, dass die Substanz 8.3 pCt. an Gewicht verlor. Wenn aus zwei Molekülen der Verbindung sich ein Molekül Schwefelwasserstoff abspaltet, so musste der Gewichtsverlust 7.8 pCt. betragen. Der Rückstand besteht aus einem Gemenge von salzaurem Methylhydrazin und dem Chlorid

¹⁾ Ann. d. Chem. 253, 11.

²⁾ Diese Berichte 27, 2203.

einer Base, welches aus dem salzauren Methylphenylthiosemicarbazid nach der folgenden Gleichung entsteht:



Das Chlorid der neuen Base bleibt zurück, wenn man die Schmelze mit Wasser auslaugt. Ebenso wie in Wasser, ist es auch in Alkohol schwer löslich. Zur Abscheidung der Base wurde das Chlorid mit Alkohol übergossen, zum Sieden erhitzt und tropfenweise Natronlauge hinzugefügt. Dabei tritt vollständige Lösung ein. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Base krystallinisch ab. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wird sie in weissen, bei 175° schmelzenden Krystallen erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$.

Procente: C 63.8, H 4.9, N 19.8, S 11.3.

Gef. " " 63.8, " 5.4, " 19.9, " 11.6.

Das Platinsalz der Base fällt aus der alkoholischen Lösung derselben auf Zusatz von Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag.

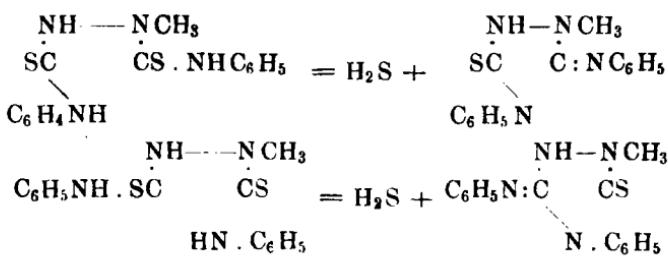
Analyse: Ber. für $(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 19.9.

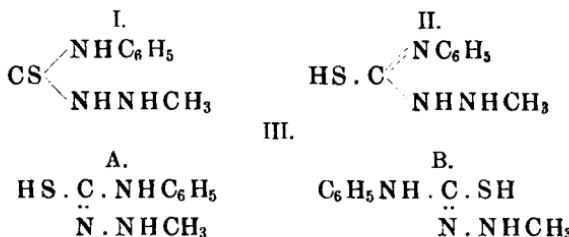
Gef. " " 19.4.

Für die Erkenntniss der Constitution der Base ist eine andere Bildungsweise derselben von Wichtigkeit. Sie entsteht, wenn Methylphenylthiosemicarbazid mit der äquimolekularen Menge Phenylsenföl etwas über 100° erhitzt wird unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Man erhält eine Schmelze, welche beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen der Mutterlauge hinterbleibt ein Gemenge der neuen Base mit unverändertem Methylphenylthiosemicarbazid, welchem erstere Verbindung durch Aether entzogen werden kann. Ihre Bildung erklärt sich durch die Annahme, dass bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf das Carbazid intermediär das Methylidiphenylhydrazodithiocarbonamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht, analog der von M. Freund und Wischewianski¹⁾ beschriebenen Bildung der Dithiobhydrazocarbonamide aus Senfölen und Hydrazin. Wie diese Verbindungen unter der Einwirkung von Kohlenstoffoxychlorid Schwefelwasserstoff unter Bildung des Triazolringes abspalten, so geht das Methylhydrazodithiocarbonamid schon im Entstehungszustande in das Triazolderivat über. Dabei kann die Abspaltung von Schwefelwasserstoff in zweierlei Weise erfolgen. Die Entscheidung über den Verlauf der Reaction vermögen wir nicht zu treffen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2877.



Für die Constitution des 1-Methyl-4-phenylthiosemicarbazids kommen drei Formeln in Betracht, von denen die dritte noch in zwei raum-isomere zerfällt.



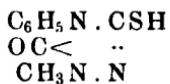
Die Formel $C_6H_5NHCSN(CH_3)NH_2$ ist oben bereits widerlegt worden. Formel I wird dadurch ausgeschlossen, dass das Carbazid mit Jodmethyl unter Bildung eines Sulfids reagiert. Wenn man das Carbazid in Chloroformlösung mit Jodmethyl versetzt und einige Stunden stehen lässt, so erhält man nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen Syrup, der beim Verreiben mit Aether zu weissen Kristallen erstarrt. Dieselben schmelzen bei 91° , sind in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether wenig löslich und stellen das Jodhydrat einer sehr zersetzbaren Base dar. Dieselbe wird durch Alkali in Freiheit gesetzt, zerfällt aber alsbald unter Abspaltung von Methylmercaptan, welches beim Erwärmen in Strömen entweicht.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N_3S \cdot HJ$.

Procente: J 39,2.

Gef. » » 39.1.

Gegen die Annahme der Formeln II und III B für das Carbazid spricht dessen Reaction mit Phosgen. Dabei entsteht unter Bildung von zwei Molekülen Chlorwasserstoff eine Verbindung, für die sich die Constitution



nachweisen lässt. Die Entstehung dieser Verbindung ist nur mit Formel IIIA zu vereinbaren.

Die Einwirkung von Phosgen auf das Carbazid vollzieht sich glatt, wenn man das letztere in einen Ueberschuss von in Toluol ge-

löstem Phosgen portionsweise einträgt, einige Stunden stehen lässt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach Phosgen verschwunden ist. Das Reactionsproduct wird abgesogen, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet. Hierauf löst man es in Alkali, um es von etwas unangegriffenem Ausgangsmaterial zu trennen, und fällt nach der Filtration mit Salzsäure am besten in der Hitze aus. Die neue Verbindung scheidet sich dann krystallinisch ab. Sie ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol sehr wenig, in Amylalkohol reichlich löslich. In siedendem Wasser löst sie sich zwar schwer, krystallisiert aus der Lösung aber beim Erkalten gut aus.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_3OS$.

Proc.: C 52.2, H 4.3, N 20.8, S 15.5.

Gef. » » 52.4, » 4.5, » 20.8, » 15.9.

Die Verbindung schmilzt bei 163° , erstarrt aber alsbald wieder, indem sie eine eigenthümliche Umlagerung erleidet. Es entsteht eine isomere, bei 212° schmelzende Verbindung von gleichfalls saurem Charakter, die in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Der hochschmelzende Körper entsteht aus dem niedrig schmelzenden auch schon bei längerem Erhitzen auf etwa 140° . Da die Umlagerung sich quantitativ vollzieht, so konnte von einer Analyse der entstehenden Verbindung Abstand genommen werden. Beide Verbindungen sind äusserlich wenig unterschieden. Die niedriger schmelzende Verbindung reagirt neutral, die andere sauer. Dementsprechend reagirt die Lösung der ersten in der berechneten Menge Natronlauge alkalisch, die Lösung der letzteren aber neutral. Beide Lösungen geben mit den Salzen der meisten Schwermetalle Niederschläge, die sich in mehr oder minder hohem Grade unterscheiden. Das Silbersalz der niedriger schmelzenden Verbindung bildet einen weissen, amorphen Niederschlag, der sehr unbeständig ist und bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen liefert. Es wurden einige Procente mehr Silber gefunden, als sich auf die Formel $C_9H_8N_3OSAg$ berechnen. Dagegen ist das Silbersalz des höher schmelzenden Körpers krystallinisch, beständig und leicht rein zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_9H_8N_3OSAg$.

Procente: Ag 34.4.

Gef. » » 34.9.

Charakteristisch ist für die Lösung der Alkalosalze beider Verbindungen, dass sich auf Zusatz von starkem Alkali die Salze ölig abscheiden. Die höher schmelzende Verbindung bildet mit Platinchlorid ein complicirt zusammengesetztes Additionsproduct. Wenn man die Lösung des Körpers in heißer, starker Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so fällt ein rother krystallinischer Niederschlag aus, der in Alkohol und Wasser leichter als in Salzsäure löslich ist.

Analyse: Ber. für $(C_9H_8N_3OS)_5(PtCl_4)_2$.

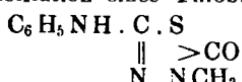
Procente: Pt 22.7, N 12.3.

Gef. » » 21.8, » 12.3.

Die durch Einwirkung von Phosgen auf das Methylphenylthiosemicarbazid entstehende Verbindung ist unzweifelhaft nach der Formel:



constituirt und stellt also ein Derivat des Imidobiazolons dar. Denn ausser dieser Formel kommt für die Verbindung nach ihrer Bildungsweise nur noch die Constitution eines Thiobiazolons in Betracht:



Eine solche Verbindung sollte zunächst basische, nicht aber saure Eigenschaften besitzen. Ferner müsste durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine so constituirte Verbindung ein am Stickstoff methylirter Körper entstehen. Es bildet sich aber in Uebereinstimmung mit der ersten Formel ein am Schwefel methylirtes Product.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf die Verbindung vollzieht sich glatt, wenn man beide unter Zusatz von Methylalkohol etwa eine Stunde im Wasserbade im geschlossenen Gefäss erhitzt. Es ist dann vollständige Lösung eingetreten. Auf Zusatz von Aether fällt ein Oel aus, welches beim Reiben krystallinisch wird. Diese Krystalle sind indessen kein einheitlicher Körper, vielmehr ein Gemenge zweier Salze der Methylbase, von denen das eine auf ein Molekül der Base ein Molekül Jodwasserstoff, das andere auf zwei Moleküle der Base ein Molekül Säure enthält. Ersteres ist in Chloroform unlöslich, letzteres in der Hitze leicht löslich. Wenn man das Salzgemenge mit siedendem Chloroform auszieht, so bleiben weisse, bei 120° schmelzende Kräställchen zurück. Diese gaben bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS} \cdot \text{HJ}$.

Procente: J 36.2.

Gef. » » 35.6.

Der Chloroformauszug lieferte weisse, bei 97° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS})_2\text{HJ}$.

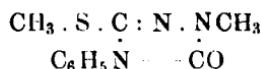
Procente: J 22.2.

Gef. » » 21.4.

Das letztere Salz ist in Wasser leicht löslich. Wird das erstere dagegen mit Wasser erwärmt, so wird Jodwasserstoff abgespalten, und es bildet sich das zweite Salz. Die sehr auffallende Zusammensetzung des beständigen Salzes findet ihr Analogon in der homologen Verbindung, die der Eine¹⁾ von uns früher durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Diphenylimidobiazonylmercaptan erhalten hat.

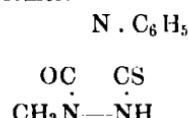
¹⁾ Diese Berichte 25, 3111.

Versetzt man die wässrige Lösung des Jodhydrats mit verdünntem Alkali, so fällt die Base nicht aus. Setzt man starkes Alkali zu, so scheidet sich die Base zwar ab, zugleich findet aber Abspaltung von Methylmercaptan statt. Dadurch wird bewiesen, dass die eingetretene Methylgruppe am Schwefel haftet, und dass die Verbindung also die Constitution



besitzt. Dadurch ist auch die Constitution des Methylphenylimidobiazonylmercaptans sichergestellt.

Für die Constitution des Umlagerungsproductes dieser Verbindung, welches aus ihr beim Erhitzen entsteht, kommt keine andere Constitution als die durch die Formel:



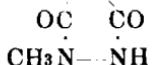
ausgedrückte in Betracht. Verbindungen, deren Constitution im Verhältniss dieser beiden Körper steht, pflegen nur in einer Form zu existiren, indem Tautomerie oder Pseudomerie stattfindet. Der vorliegende Fall bildet von dieser Regel eine Ausnahme. Die Mercaptanform ist zwar sehr unbeständig, aber doch existenzfähig.

Das chemische Verhalten der beiden Verbindungen steht mit den angenommenen Constitutionsformeln im besten Einklang. Die Einwirkung von Jodmethyl auf die stabile Verbindung führte nicht zu krystallisierten Producten und wurde daher nicht weiter verfolgt. Ganz verschieden verhalten sich beide Körper gegen Oxydationsmittel.

Versetzt man die Lösung des stabilen Körpers in der berechneten Menge Alkali mit der äquimolekularen Menge Jod, so scheidet er sich unverändert ab, während sich jodwasserstoffsäures und jodsaures Alkali bildet. Die gleiche Reaction führt bei dem mercaptanartig constituirten Körper zur Bildung eines Disulfids. Es fällt ein amorpher, grüngelber Niederschlag aus, der nicht umkrystallisiert werden konnte und deshalb bei der Analyse keine scharf stimmenden Zahlen lieferte. Dass aber das erwartete Disulfid vorlag, ergab sich einerseits dadurch, dass bei seiner Bildung nur jodwasserstoffsäures, kein jodsaures Salz entstanden war, und dass der Körper andererseits durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure leicht in das Mercaptan zurückverwandelt werden konnte.

Bei der Einwirkung vom Kaliumpermanganat auf die labile Verbindung konnte ein fassbares Product nicht erhalten werden. Wohl aber reagiert Permanganat mit der isomeren Verbindung glatt, indem in dieser der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird, während zugleich Schwefelsäure entsteht. Man verfährt so, dass man das Kaliumsalz der

stabilen Verbindung in verdünnter wässriger Lösung solange mit Permanganatlösung versetzt, als dieselbe in der Kälte vollständig entfärbt wird. Man filtrirt vom Braunstein ab, dampft ein und versetzt mit Salzsäure. Das Oxydationsproduct scheidet sich sofort in weissen Krystallen ab, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 188° schmelzen. Die Verbindung besitzt die folgende Constitution:



Sie ist eine starke Säure, die Lakmus röthet und sich mit Alkali titriren lässt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 56.6, H 4.7, N 21.9.

Gef. " " 56.6, " 4.9, " 21.8.

Berlin, den 1. December 1896.

547. Emil Fischer und Leo Beensch: Ueber die beiden optisch isomeren Methyl-Mannoside.

[Aus dem I. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Dass die *d*-Mannose durch starke methylalkoholische Salzsäure in Methyl-Mannosid verwandelt wird, wurde vor mehreren Jahren von Einem von uns angegeben¹⁾. Hr. Alberda van Ekenstein, welcher sich bald nachher mit der Verbindung beschäftigte, erhielt dieselbe krystallisiert und hat seine Beobachtungen kürzlich veröffentlicht²⁾. Sehr viel leichter wird die Verbindung, wie unten beschrieben, nach der modifizirten Glucosid-Synthese³⁾ durch äusserst verdünnte methylalkoholische Salzsäure erhalten. Auf demselben Wege entsteht, wie vorauszusehen war, aus der *l*-Mannose das optisch isomere Mannosid. Da beide Verbindungen leicht in schönen messbaren Krystallen erhalten werden konnten, so schien sie uns besonders geeignet, die Erscheinung der Racemie in dieser Gruppe zu studiren. Wir sind dabei zu Resultaten gelangt, welche für die Auffassung der Racemie von allgemeinerem Interesse sind; denn es gelang uns, aus der inaktiven wässrigen Lösung durch Veränderung der

¹⁾ Diese Berichte 26, 2401.

²⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 223—224.

³⁾ Diese Berichte 28, 1145.