

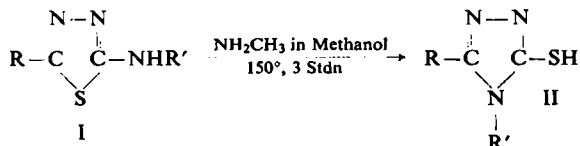
JOACHIM GOERDELER und JOACHIM GALINKE
ZUR UMLAGERUNG VON 2-AMINO-1.3.4-THIODIAZOLEN
IN 3-MERCAPTO-1.2.4-TRIAZOLE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 26. November 1956)

Es wird gezeigt, daß 2-Amino-1.3.4-thiodiazole unter dem Einfluß von Methylamin sich in 3-Mercapto-1.2.4-triazole umlagern können.

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ wurde angegeben, daß bei der Umsetzung von 2-Brom-1.3.4-thiodiazol mit einer äthanolischen Lösung von überschüssigem Methylamin bei 150° (3 Stdn.) 2-Methylamino-1.3.4-thiodiazol entstehe. Wir stellten jetzt fest, daß bei dieser Reaktion in Wahrheit das isomere 3-Mercapto-4-methyl-1.2.4-triazol (II, R = H, R' = CH₃) gebildet worden war. Diese Anomalie veranlaßte uns zu einigen entsprechend angelegten Versuchen mit drei verschiedenen 2-Amino-1.3.4-thiodiazolen; sie lassen erkennen, daß unter besonderen, recht drastischen Bedingungen eine Umlagerung in Mercaptotriazole stattfindet:



Solche Reaktionen sind anscheinend bei Amino-1.3.4-thiodiazolen²⁾ bisher nicht beobachtet worden. Im Gegenteil konstatierte M. GIRARD³⁾, daß die einmal fertig vorliegenden Aminothiodiazole und ihre isomeren Mercaptotriazole sich weder mit starken Basen noch mit Säuren, weder in der Wärme noch in der Kälte ineinander umlagern lassen. — Dieses kann also nur noch eingeschränkt gelten, es ist aber auf der anderen Seite auch nicht so, daß die alkalische Kondensation von Acyl-thiosemicarbaziden zu Mercapto-triazolen (zwangsläufig) über primär gebildete Aminothiodiazole verläuft, wie Versuch Nr. 4 zeigt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. 0.5 g 2-Methylamino-1.3.4-thiodiazol (I, R = H, R' = CH₃)⁴⁾ (4.3 mMol) wurden mit 10 ccm 0.65 n methanol. Methylamin-Lösung im Einschlußrohr 3 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Zugabe von konz. Salzsäure blieb ein farbloser Niederschlag (70%), der abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert wurde. Schmp. 169° (Kofler-Bank), Misch-Schmp. mit authent. 3-Mercapto-4-methyl-1.2.4-triazol (II, R = H, R' = CH₃)⁵⁾ ohne Depression. Der gleiche Ansatz, jedoch bei 100° geführt, ergab praktisch unverändertes Methylaminothiodiazol.

¹⁾ J. GOERDELER, J. OHM und O. TEGTMEYER, Chem. Ber. **89**, 1534 [1956].

²⁾ Bei anderen Systemen, z. B. Derivaten des 1.3.4-Thiodiazolidins (M. BUSCH und O. LIMPACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 560 [1911]) und des 5-Amino-thiazols (A. H. COOK, SIR I. HEILBRON und A. L. LEVY, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1598) sind entsprechende Erscheinungen bekannt.

³⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**, 458 [1947].

⁴⁾ G. PULVERMACHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 613 [1894].

⁵⁾ M. FREUND und H. P. SCHWARZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2489 [1896].

2. 0.5 g 2-Amino-1.3.4-thiodiazol (*I*, $R, R' = H$)⁶⁾ wurden mit 20ccm einer methanol. Methylamin-Lösung (ca. 2.5 Äquivv.) 3 Stdn. im Einschlußrohr auf 150–160° erhitzt. Die farblose Lösung hinterließ nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. eine zähe Masse, die man auf 0° abkühlte und mit wenig 2*n* HCl versetzte. Das verbleibende Rohprodukt (0.26 g, Schmp. 195–205° auf der Kofler-Bank) wurde zweimal aus sehr wenig Wasser umkristallisiert. Schmp. 215–216.5° (Zers.) (Heizmikroskop); mit authent. 3-Mercapto-1.2.4-triazol (*II*, $R, R' = H$)⁷⁾ keine Depression. Eine Probe ergab beim Erwärmen mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung eine Substanz vom Schmp. 243° (Koflerbank), mit authent. Di-triazolyl-disulfid⁷⁾ keine Depression.

3. 0.56 g 5-Amino-2-methyl-1.3.4-thiodiazol (*I*, $R = CH_3$, $R' = H$)⁶⁾ wurden wie voranstehend behandelt. Rohausb. 0.27 g, Schmp. 248–256° (Heizmikroskop), nach Umkristallisieren aus Wasser, dann aus Methanol-Benzol Schmp. 255–256° (Zers.) (Heizmikroskop).

4. Zu einer Lösung von 0.8 g Natrium in 25ccm absol. Äthanol wurden 1.8 g 5-Amino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol (*I*, $R = C_6H_5$, $R' = H$)⁸⁾ (10 mMol) gegeben und das Ganze 12 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die folgende Aufarbeitung (Verdampfen des Lösungsmittels, Aufnehmen mit Wasser, Filtration und Wägung des Rückstandes, Ansäuern der alkalischen Lösung) ergab, daß etwa 60% des eingesetzten Amins unverändert vorlagen; Mercapto-phenyl-triazol ließ sich in der Säurefällung nicht sicher nachweisen (jedenfalls < 10% des Ausgangsmaterials). E. HOGGARTH⁹⁾ erhielt unter den gleichen Bedingungen aus 1-Benzoyl-thiosemicarbazid fast quantitativ 3-Phenyl-5-mercaptop-1.2.4-triazol.

RICHARD KUHN, IRMENTRAUT LÖW und HEINRICH TRISCHMANN DIE KONSTITUTION DER LYCOTETRAOSE

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Eingegangen am 28. November 1956)

Das Tetrasaccharid Lycotetraose, das im Tomatin mit Tomatidin verknüpft ist, ließ sich strukturell aufklären, indem 1. Tomatin, 2. das daraus durch Abspaltung von D-Xylose gewonnene Glykosid (β_1 -Tomatin) und 3. das xylosefreie Trisaccharid (Lycotriose), letzteres nach katalytischer Hydrierung zum Lycotriit, mit Methyljodid und Silberoxyd in Dimethylformamid permethyliert wurden. Aus den Spaltstücken der permethylierten Verbindungen, die kristallisiert erhalten wurden, ergibt sich für die Lycotetraose die verzweigte Konstitution einer β -D-Glucopyranosyl(1 \rightarrow 2_{Glucose})- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 3_{Glucose})- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 4_{Galaktose})- α -D-galaktopyranose und damit für das Tomatin die Formel I. Auch aus Demissin läßt sich, unter Abspaltung von D-Xylose und des Aglykons, kristallisierte Lycotriose gewinnen.

Im Tomatin, dessen Wirkungen gegen Pilzinfektionen und gegen den Kartoffelkäfer und dessen Larven bemerkenswert sind, findet man das Aglykon (Tomatidin) mit 4 Zuckern vereinigt: 1 Mol. D-Xylose, 2 Moll. D-Glucose und 1 Mol. D-Galaktose. Die chemische Natur des Tomatidins ist bereits geklärt worden¹⁾. Das Tetrasaccharid,

⁶⁾ M. FREUND und C. MEINECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2511 [1896].

⁷⁾ M. FREUND und C. MEINECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2484 [1896].

⁸⁾ G. YOUNG und W. EYRE, J. chem. Soc. [London] 79, 54 [1901].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1949, 1167.

¹⁾ R. KUHN und I. LÖW, Chem. Ber. 85, 416 [1952]; R. KUHN, I. LÖW und H. TRISCHMANN, Angew. Chem. 64, 397 [1952]; Chem. Ber. 86, 372 [1953]; F. C. UHLE und J. A. MOORE, J. Amer. chem. Soc. 76, 6412 [1954]. Die Konfiguration am C-Atom 22 ist noch nicht eindeutig anzugeben.