

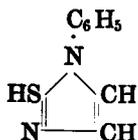
Es muss jedoch hierbei hervorgehoben werden, dass die Versuche mit den letztgenannten Substanzen nicht als entscheidende Beweise für die Existenz der tinctogenen Gruppe $\text{OH} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{(1)} \\ \text{(2)} \end{matrix}$ gelten können, da immer noch nicht dem Einwand begegnet ist, dass diese Körper als Derivate des Orthochinons aufzufassen seien.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

263. A. Wohl und W. Marckwald: Ueber Condensations- producte aus Amidoacetal. (II.)

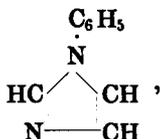
(Eingegangen am 16. Mai.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ haben wir gezeigt, dass der aus Phenylsenföl und Amidoacetal entstehende Acetalylphenylthioharnstoff, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \end{matrix}$, sich beim Kochen mit Säuren unter Abspaltung von Alkohol zum ν -Phenylimidazolyl- μ -mercaptan,



¹⁾ Diese Berichte XXII, 568.

condensirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure lieferte dieser Körper glatt das *ν*-Phenylimidazol,



welches wir jetzt in etwas grösserer Menge dargestellt haben.

ν-Phenylimidazol.

Die bei 276° siedende Base erstarrt in Eiswasser zu einer Krystallmasse, die sich bei + 13° wieder verflüssigt. Ihr Verhalten gegen Säuren, sowie gegen Platinchlorid und Goldchlorid wurde bereits beschrieben. Sehr charakteristisch ist die Reaction der Base auf die Salze der Schwermetalle; sie liefert mit vielen derselben Niederschläge, welche in verdünnten Säuren leicht löslich sind und anscheinend Additionsproducte von Base und Metallsalzen darstellen. So geben Quecksilbersalze weisse, Kupfersalze hellblaue, Zinkchlorid weisse, krystallinische, Silbernitrat weisse, in Alkohol leicht lösliche Niederschläge. Der Silberniederschlag liess sich aus wässrigem Alkohol umkrystallisiren und so in feinen, weissen Nadeln erhalten, deren Zusammensetzung, wie eine Silberbestimmung zeigte, der Formel $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot \text{AgNO}_3$ entsprach.

Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2 \text{AgNO}_3$

Ag 23.53

Gefunden

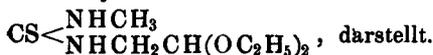
23.38 pCt.

Die Verallgemeinerung der Reaction, die vom Phenylacetylthioharnstoff zum Phenylimidazol geführt hatte, bot für die Methylreihe ein additionelles Interesse, weil, wie schon angedeutet worden ist, die Identität oder Nichtidentität des zu erwartenden *ν*-Methylimidazols mit dem Methylglyoxalin über die nicht völlig sicher gestellte Constitution der Glyoxaline entscheiden musste.

ν-Methylimidazolyl- μ -mercaptan.

Acetylamin verbindet sich mit der äquimolekularen Menge Methylsulf in alkoholischer Lösung unter starker Erwärmung.

Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein schwach gelbliches Oel, welches auch bei wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht krystallisirt und ohne Zweifel den Acetylalmethylthioharnstoff,



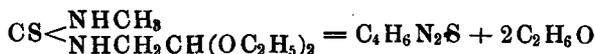
Wird dieser Körper mit ca. 30 procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler etwa eine halbe Stunde lang gekocht und nach dem Erkalten die Schwefelsäure aus der verdünnten Lösung mit Baryumcarbonat entfernt, so hinterbleibt nach dem Abfiltriren der Lösung

vom Baryumsulfat und Eindampfen derselben eine braun gefärbte Krystallmasse. Die in Wasser leicht, in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, in Benzol, Aether, Ligroin sehr wenig lösliche Substanz lässt sich aus wenig heissem Alkohol oder aus einer Benzolchloroformlösung umkrystallisiren und so in weissen, blätterigen, bei 141—142° schmelzenden Krystallen erhalten. Der Körper besitzt scharf bitteren Geschmack und schwachen Geruch und siedet unter theilweiser Zersetzung bei ca. 280°. Eine Schwefelbestimmung zeigte, dass der neue Körper die erwartete Zusammensetzung $C_4H_6N_2S$ besass.

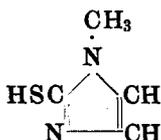
Analyse:

Ber. für $C_4H_6N_2S$	Gefunden
S 28.07	27.86 pCt.

Die Bildung dieser Substanz war demnach ganz analog, wie diejenige des Phenylimidazolylmercaptans, nach der Gleichung



verlaufen. Der neue Körper ist also als ν -Methylimidazolyl- μ -mercaptan anzusprechen und nach der Formel



constituirt.

Man kann diese Verbindung auch durch Kochen des entsprechenden Thioharnstoffes mit Salzsäure gewinnen; dampft man die Lösung nach halbstündigem Kochen ein, so hinterbleibt ein Syrup, welcher sich als das Chlorhydrat des Mercaptans erwies und aus dem dieses letztere leicht abgeschieden werden kann. Die neue Verbindung besitzt demnach stärker basische Eigenschaften als die entsprechende Phenylverbindung. Ihr salzsaures Salz lässt sich in krystallinischem Zustande erhalten, wenn man in die Chloroformlösung des Körpers trockenes Salzsäuregas einleitet. Indessen zerfliessen die Krystalle an der Luft sehr schnell. Mit Platinchlorid und Goldchlorid bildet das Merkaptan ebenso wenig Doppelsalze, wie die Phenylverbindung, vielmehr, wie diese, krystallinische Additionsproducte.

Das erstere besitzt die Zusammensetzung $(C_4H_6N_2S)_2PtCl_4$ und ist ziegelroth. Das letztere, von der Zusammensetzung $C_4H_6N_2S \cdot AuCl_3$, ist tief purpurroth gefärbt.

Analysen:

Ber. für $(C_4H_6N_2S)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 35.46	34.27 pCt.
Ber. für $C_4H_6N_2S \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 47.13	47.02 pCt.

Auch mit den Salzen der Schwermetalle giebt das Mercaptan ganz ähnliche und ebenso beständige Fällungen, wie die Phenylverbindung. Mit Quecksilberoxydnitrat erfolgt ein weisser, mit Bleiacetat ein gelber, mit Kupfersulfat ein graublauer, mit Silbernitrat ein weisser Niederschlag. Letzterer erwies sich bei der Analyse als nach der Formel $C_4H_5N_2SAg$ zusammengesetzt.

Analyse:

Ber. für $C_4H_5N_2SAg$	Gefunden
Ag 48.80	48.92 pCt.

ν-Methylimidazolyl- μ -methylsulfid.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das Mercaptan vollzieht sich in derselben eigenthümlichen Weise, wie bei der entsprechenden Phenylverbindung. Bringt man die beiden Körper in Chloroformlösung zusammen, so findet starke Erwärmung statt und nach kurzer Zeit krystallisirt aus der Lösung das Jodmethylat in derben, farblosen Nadeln aus, die nach dem Waschen mit Chloroform völlig rein sind, sich in Wasser leicht, in Alkohol weniger, in den übrigen Lösungsmitteln nicht lösen und bei 148° schmelzen. Eine Jodbestimmung ergab auf die Zusammensetzung $C_4H_5N_2S \cdot CH_3J$ stimmende Zahlen.

Analyse:

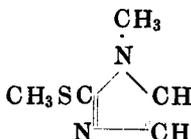
Ber. für $C_5H_9N_2SJ$	Gefunden
J 49.51	49.68 pCt.

Durch Alkali wird aus diesem Salz eine ölige Base von schwachem Geruch frei gemacht, die mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist, sich aber in selbst schwach alkalischem Wasser wenig löst. Sie siedet nach dem Trocknen mit festem Kali bei 225° (uncorr.) und geht völlig unzersetzt als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction über.

Analyse:

Ber. für $C_5H_8N_2S$	Gefunden
S 25.00	24.83 pCt.

Die Base verhält sich der entsprechenden Phenylverbindung durchaus ähnlich, hat wie diese jeden Mercaptancharakter eingebüsst und ist demnach als Methylsulfid von der Formel



aufzufassen. Sie bildet mit Platinchlorid und Goldchlorid krystallinische, rothgelbe Niederschläge, während von den Salzen der Mineralsäuren nur das Nitrat krystallisirt erhalten werden konnte.

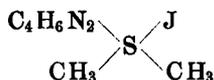
Jodmethylat des Sulfids.

Die Base addirt unter starker Erwärmung Jodmethyl unter Bildung feiner, weisser Nadeln, die, wie die Analyse zeigte, unter Aufnahme eines Moleküls Jodmethyl entstanden sind.

Analyse:

Ber. für $C_6H_{11}O_2SJ$	Gefunden
J 46.94	47.09 pCt.

Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in den übrigen Lösungsmitteln nicht löslich und schmilzt bei 173° . Aus der wässerigen Lösung wird es durch verdünntes Alkali nicht gefällt, durch concentrirtes dagegen unverändert abgeschieden, erleidet aber beim Erwärmen Zersetzung unter Abspaltung von Mercaptan. Demnach hat sich auch hier ein Sulfoniumjodid von der Constitution



gebildet.

ν-Phenyl- und *ν*-Methylnitroimidazolyl-*μ*-methylsulfid.

Wird das vorher beschriebene Sulfid $C_4H_6N_2SCH_3$ mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so hinterbleibt nach dem Verdunsten der Lösung ein Syrup, der auf Zusatz von Wasser einen gelben, krystallinischen Körper abscheidet, der in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. In nicht zu verdünnten Säuren löst er sich leicht auf und wird durch viel Wasser wieder gefällt. Er lässt sich am besten aus heissem, schwach angesäuertem Wasser umkrystallisiren und wird alsdann in verfilzten, gelben Nadelchen erhalten, die bei 85° schmelzen, einen schwachen, fruchtähnlichen Geruch besitzen und sich an der Luft im Verlaufe einiger Tage oberflächlich stark roth färben. Eine dieser Verbindung durchaus ähnliche Substanz hatten wir früher aus dem Phenylimidazolylmethylsulfid auf demselben Wege erhalten und auf Grund einer Schwefelbestimmung als Sulfon, $C_9H_7N_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$, angesprochen. Da indessen die analytische Untersuchung der neuen Verbindung auf eine durchaus andere Zusammensetzung hinwies, so haben wir den früher erhaltenen Körper von Neuem untersucht und bei der vollständig durchgeführten Analyse gefunden, dass die Einwirkung der Salpetersäure einen wesentlich anderen Verlauf nimmt, als wir es früher angenommen haben. Es ist nämlich der in unserer oben citirten Abhandlung beschriebene, bei $115-116^{\circ}$ schmelzende Körper eine Mononitroverbindung des Sulfids, $C_9H_7N_2 \cdot S \cdot CH_3$.

Analyse:

Ber. für $C_{10}H_9N_3SO_2$		Gefunden
C	51.06	50.94 pCt.
H	3.87	3.70 »
N	17.87	18.14 »
S	13.61	13.83 »
O	13.61	— »

Ganz analog ist nun die Einwirkung der Salpetersäure auf das Methylimidazolymethylsulfid verlaufen. Der oben beschriebene, bei 85° schmelzende, schwach basische Körper ist ebenfalls eine Nitroverbindung von der Zusammensetzung $C_5H_7N_2S.NO_2$.

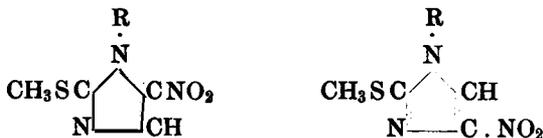
Analyse:

Ber. für $C_5H_7N_2SO_2$		Gefunden
C	34.69	— pCt.
H	4.05	— »
N	24.28	24.53 »
S	18.50	18.61 »
O ₂	18.50	— »

Da dieser Körper noch deutlich basischen Charakter zeigt, so bildet er auch mit Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze, von denen das erstere in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, gelbe, bei 197° unter Zersetzung schmelzende Kryställchen bildet, das letztere aus der wässrigen Lösung als gelber, krystallinischer, in Alkohol löslicher Niederschlag fällt. Das Platinsalz wurde analysirt und ergab:

Ber. für $(C_5H_7N_2SO_2)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	25.75	25.87 pCt.

Erschien es bei dem aus dem Phenylkörper erhaltenen Nitroproduct nicht ausgeschlossen, dass die Nitrogruppe in den Benzolkern getreten war, so zeigt doch die Bildung des entsprechenden Körpers auch aus dem Methylimidazolymethylsulfid, dass die Nitrirung im Imidazolkern stattgefunden haben muss, so dass für die Nitrokörper nur zwischen den folgenden beiden Constitutionsformeln zu wählen ist:



Die Bildung dieser Nitroverbindungen muss um so auffallender erscheinen, als es uns bisher nicht gelungen ist aus anderen den Imidazolkern enthaltenden Körpern Nitroproducte zu erhalten. Auch scheint die sonst so grosse Beständigkeit des Imidazolringes durch den Einfluss der Nitrogruppe in den vorbeschriebenen Körpern aufgehoben zu sein, da bei allen Versuchen, diese Körper zu reduciren

und so zu den entsprechenden Amidoverbindungen zu gelangen, nur Zersetzungsproducte erhalten wurden, unter denen sich stets Methylmercaptan nachweisen liess.

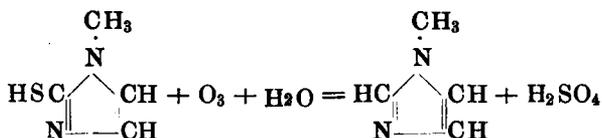
ν-Methylimidazol.

Dieselbe glatte Reaction, welche beim Behandeln des Phenylimidazolylmercaptans mit Salpetersäure das Phenylimidazol liefert, führt von dem oben beschriebenen *ν*-Methylimidazolyl-*μ*-mercaptan zum *ν*-Methylimidazol. Man digerirt zu dem Behufe das Mercaptan mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung der salpetrigen Säure, die bisweilen sehr stürmisch wird, beendet ist und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein. Es hinterbleibt dann ein Brei von Krystallen, welche das Nitrat der gesuchten Base darstellen. Man erhält diese, wenn man die concentrirte Salzlösung mit Alkali zersetzt und die freie Base durch Pottasche aus der wässrigen Lösung abscheidet. Nach dem Trocknen destillirte dieselbe bei 193—194° (uncorr.) völlig unzersetzt über. Wie die Analyse zeigt, besitzt die Base die Zusammensetzung des Methylimidazols C₄H₆N₂.

Analyse:

	Ber. für C ₄ H ₆ N ₂	Gefunden
C	58.54	58.29 pCt.
H	7.32	7.43 »
N	34.15	— »

Die Bildung dieser Verbindung vollzieht sich demnach analog derjenigen des *ν*-Phenylimidazols nach der Gleichung:



Die stark alkalische Base erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei -5°. Ihre Salze besitzen zum Theil grosse Krystallisationsfähigkeit. Das Chlorhydrat lässt sich nur durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base in krystallinischem Zustande erhalten und ist sehr zerfließlich. Dagegen krystallisirt das Nitrat, wie schon erwähnt, beim Verdunsten der wässrigen Lösung in derben, farblosen Prismen. Das Pikrat bildet feine goldglänzende Nadelchen, die in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich sind und bei 158° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für C ₁₀ H ₉ N ₅ O ₇	Gefunden
N	22.51	22.67 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether fast unlöslich. Man erhält es durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischem Platinchlorid in rothgelben Kryställchen, die bei 173—175° zusammensintern und sich bei 187° unter Aufschäumen zersetzen.

Analyse:

Ber. für $(C_4H_6N_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 33.94	33.97 pCt.

Aus alsbald zu erörternden Gründen wurde die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser von 13° bestimmt. Zu dem Behufe wurde dasselbe mit lauwarmem Wasser übergossen und an einem Orte, dessen Temperatur nur wenig um 13° schwankte, ca. 18 Stunden stehen gelassen, hierauf in einem Bade bei 13° etwa 2 Stunden unter häufigem Schütteln auf völlig constanter Temperatur gehalten und nunmehr filtrirt. 5.710 g des Filtrates hinterliessen beim Eindunsten auf dem Wasserbade und Trocknen bis zum constanten Gewicht 0.401 g Rückstand, wonach sich die Löslichkeit des Salzes auf 7.02 g enthalten in 100 g Lösung berechnet. Um zu constatiren, ob das Salz sich bei diesen Operationen in seiner Zusammensetzung geändert hätte, wurde eine Platinbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab:

Ber. für $(C_4H_6N_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 33.94	34.10 pCt.,

zeigte demnach, dass keinerlei Zersetzung stattgefunden hatte.

Das Goldchloriddoppelsalz des ν -Methylimidazols bildet einen in Wasser unlöslichen, zeisiggelben, krystallinischen Niederschlag und schmilzt bei 118—120°.

Analyse:

Ber. für $C_4H_6N_2 \cdot HAuCl_4$	Gefunden
Au 46.64	46.69 pCt.

Mit einer concentrirten Lösung von Cyanquecksilber giebt die Base einen in langen, feinen, weissen Nadeln krystallisirenden Niederschlag, der in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich ist und bei 118° schmilzt.

Die Constitution der Glyoxaline.

Wenn man die im vorstehenden beschriebenen Eigenschaften des ν -Methylimidazols und seiner Derivate mit denjenigen des Methylglyoxalins vergleicht, welches, wie Wallach¹⁾ gezeigt hat, durch Einwirkung von Jodmethyl und Aetzkali aus dem Glyoxalin oder durch Reduction des aus Dimethyloxamid mit Phosphorpentachlorid entstehenden Monochloroxalmethylins entsteht, so ergibt sich die un-

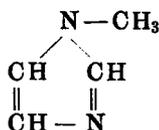
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 257.

zweifelhafte Identität beider Körper. Der einzige Unterschied, welchen die von Wallach so eingehend beschriebene Substanz von unserer Base zeigt, liegt in der Löslichkeit des Chloroplatinats, für welche der genannte Forscher 4.214 pCt. angiebt, während wir 7.02 pCt. gefunden haben. Indessen ist diese Differenz in den Beobachtungen keinesfalls erheblich genug, um die Identität der beiden Körper zweifelhaft erscheinen zu lassen.

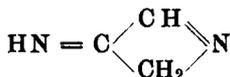
Zur besseren Uebersicht stellen wir die von uns für das Methylimidazol beobachteten Eigenschaften mit den vorhandenen Angaben über das Methglyoxalin zusammen.

	Methylimidazol	Methylglyoxalin
Schmelzpunkt der freien Base	— 5°	— 6°
Siedepunkt der freien Base . .	193—194°	197—199°
Schmelzpunkt des Platinsalzes	187° unter Aufschäumen	190—191° unter Aufschäumen
Löslichkeit des Platinsalzes . .	7.02 pCt.	4.214 pCt.
Schmelzpunkt der Quecksilber- cyanidverbindung	118°	118—119°

Für die Glyoxaline sind bekanntlich von Japp¹⁾ Constitutionsformeln aufgestellt worden, denen gemäss sie als Imidazole erscheinen, also z. B. für das Methylglyoxalin die Formel eines ν -Methylimidazols:



Gegenüber dieser Anschauung hat Wallach²⁾ unter voller Anerkennung ihrer Vorzüge geltend gemacht, dass sie die von ihm beobachtete Bildungsweise des Oxalmethylins unerklärt lasse, und hat die von ihm mit Rücksicht auf diese Beobachtungen aufgestellte Formel:



für den Glyoxalinkern aufrecht erhalten, zumal Japp keine experimentellen Beweise für seine Ansicht erbracht hatte. Wir glauben durch den Nachweis der Identität des Methylglyoxalins mit unserer Base, die ohne Zweifel als Imidazol aufgefasst werden muss, die Japp'sche Glyoxalinformel experimentell erwiesen zu haben. Die Schwierigkeit, die Bildung des Monochloroxalmethylins oder, wie es nach der von uns gewählten Nomenclatur zu bezeichnen wäre, des

¹⁾ Diese Berichte XV, 2418; Journ. of Chem. Soc. 1883, 1.

²⁾ loc. cit.; siehe auch diese Berichte XVI, 534.

β -Chlor- ν -methylimidazols aus Dimethyloxamid mittels Phosphor-pentachlorid einfach zu erklären, bleibt bestehen, indessen hat Wallach¹⁾ selbst bereits den Weg angedeutet, auf welchem diese Reaction auch zu einem nach der Formel von Japp constituirten Körper führen könnte.

Berlin, im Mai 1889.

264. Alfred Einhorn: Die Ueberführung des Anhydroecgonins in Pyridin.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich mir erlaubt, der Gesellschaft mitzutheilen²⁾, dass es gelingt, das Anhydroecgonin in eine Base überzuführen, deren Eigenschaften sowohl als die Metallbestimmung ihres Golddoppelsalzes dieselbe als Pyridin erkennen lässt. Inzwischen habe ich die Versuche wiederholt und dabei noch weitere diesbezügliche Beobachtungen gemacht.

Die Verarbeitung des salzsauren Anhydroecgonins geschah in der Weise, dass je 5 g mit 19 ccm concentrirter Salzsäure etwa 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 270—280° erhitzt wurden, wobei unter Harzbildung und Abscheidung von Kohle eine Zersetzung eintrat, bei welcher ausser Kohlenwasserstoffen und Chlormethyl noch Ammoniak und Methylamin und andere basische Spaltungsproducte des Anhydroecgonins gebildet werden.

Der Inhalt von 12 Röhren wurde in der Regel gemeinsam verarbeitet, indem man zunächst die saure Flüssigkeit mit Wasserdämpfen destillirte, um ein Gewirr von neutralen Körpern, meistens Kohlenwasserstoffen abzutreiben, deren Trennung bisher nicht gelungen ist und deren letzte Reste sich zweckmässig durch Extraction mit Aether entfernen lassen; machte man die Flüssigkeit nun alkalisch, so trat sofort der Geruch nach Ammoniak, Methylamin und Piperidinbasen auf, welch' letztere sich theilweise als Oel abscheiden. Diese Verbindungen treibt man mit Wasserdämpfen ab und säuert hernach die alkalische Lauge mit Salzsäure an, dunstet sie zur Trockne ein und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 546.

²⁾ Diese Berichte XXII. 402.