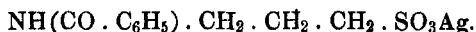


Das Verhalten der Penthiazoline

wurde an dem am leichtesten zugänglichen, dem μ -Phenylpenthiazolin, geprüft.

1. Verhalten gegen Salzsäure. Beim Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure im Rohr auf $200-210^{\circ}$ zerfällt das Penthiazolin allmählich in Benzoëssäure, die durch den Schmelzpunkt, und in Amidopropylmercaptan, welches durch seinen prägnanten Geschmack nach öligen Nüssen identificirt wurde. Doch war nach dreistündigem Erhitzen noch ein Theil der Base unzersetzt, ein anderer Theil hatte, wie das Auftreten von Schwefelwasserstoff bewies, eine tieferegehende Spaltung erfahren.

2. Oxydation durch Bromwasser. Man versetzt die salzsaure Lösung des Penthiazolins mit Bromwasser, solange noch ein Niederschlag entsteht. Beim Schütteln ballt sich derselbe zu einem röthlich-gelben Oele zusammen, welches auf dem Wasserbade vollkommen in Lösung geht. Man dampft nun das überschüssige Brom und die gebildete Bromwasserstoffsäure ab und erhält als Rückstand eine braun gefärbte Krystallmasse. Der grösste Theil derselben löste sich in absolutem heissen Alkohol. Die stark saure Lösung wurde zur Trockniss gedampft, die zurückbleibenden weissen Krystalle in wenig Wasser gelöst und mit Silbercarbonat versetzt. Nach Beendigung der starken Kohlensäureentwicklung wurde abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und aus $70-80$ procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die schönen weissen Krystalle, die im Lichte schnell dunkeln, erwiesen sich durch ihren Silbergehalt als das Silbersalz des Benzoylhomotaurins:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{SO}_4\text{AgN}$.

Procente: Ag 30.86.

Gef. » » 30.70.

Der in absolutem Alkohol unlösliche Theil des Oxydationsproductes krystallisirte aus 80 procentigem Alkohol in feinen weissen Nadeln; ihr Schmelzpunkt liegt über 280° . Der Analyse zufolge ist es Homotaurin



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

Procente: C 25.89, H 6.48.

Gef. » » 25.76, » 6.66.

3. Verhalten gegen Jodmethyl. Die Penthiazoline bilden mit Halogenalkylen schön krystallisirende Anlagerungsproducte. Eine Lösung von μ -Phenylpenthiazolin in etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl erstarrt nach Verlauf einiger Stunden zu einem festen Kuchen, der in Alkohol und Wasser löslich, durch Ausfällen

mit Aether aus alkoholischer Lösung sich leicht reinigen lässt. Die Analysen der bei 184° schmelzenden Substanz, die bei 100° sich mit einer schwach gelben Kruste überzieht, ergaben die Formel:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NSJ}$.

Procente: C 41.38, H 4.39, J 39.72.

Gef. » » 41.81, » 4.91, » 39.87.

Durch Schütteln einer wässrigen Lösung des Jodmethylats mit frisch gefälltem Chlorsilber und Versetzen des Filtrats mit Platinchlorid erhält man ein Platinsalz in gelbrothen Krystallen, die bei 191° sich bräunen und schmelzen.

Die Platinbestimmungen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben:

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NSCl})_2\text{PtCl}_4$.

Procente: Pt 24.53,

Gef. » » 24.92, 24.71.

Analog dem freien Penthiazolin zerfällt das Jodmethylat mit Salzsäure im Rohre in Benzoëssäure und wahrscheinlich Methylamidopropylmercaptan: $\text{NH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SH}$. Doch waren die Quantitäten zu gering, um eine Reindarstellung des Mercaptans zu ermöglichen.

Bromwasser greift das Chlormethylat nicht an. Erst durch stundenlanges Einleiten von Chlor in die siedende Lösung gelingt es, das Chlormethylat vollständig zu oxydiren. Das Ende der Einwirkung ist erreicht, wenn Brom in der Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorruft. Nach dem Abdampfen hinterbleibt eine Kruste von Krystallen, welche mit absolutem siedenden Weingeist erschöpft wurden. Der alkoholische Auszug, zur Trockne gedampft, in Wasser gelöst und mit Silbercarbonat versetzt, liefert ein Silbersalz, welches schon beim Erwärmen sich schwärzt und deshalb nicht isolirt wurde.

Der Rückstand, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt unter Bräunung bei 210 — 212° und erwies sich durch die Analyse als:

v-Methyl-homotaurin, $(\text{CH}_3)\text{HN}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{H}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NSO}_3$.

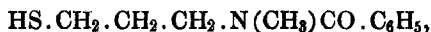
Procente: C 31.37, H 7.19.

Gef. » » 31.37, » 7.23.

Bemerkenswerth ist der Zerfall des Jodmethylates durch Alkali.

Uebergiesst man das feste Jodmethylat mit 33 proc. Kalilauge, so verwandeln sich die Krystalle in kurzer Zeit in ein gelbliches Oel, welches mit Aether oder Benzol der ferneren Wirkung des Kaliumhydroxydes entzogen wurde.

Die Verbindung kann wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser keine Ammoniumbase und wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkali keine Mercaptoverbindung,



sein; vielleicht ist sie aus letzterer durch Oxydation hervorgegangen und besteht demnach aus dem Disulfid:



Mit dieser Annahme stimmen auch die analytischen Daten am besten überein:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$.

| | | | |
|-------------|---------------|---|-------------|
| Procente: C | 63.46, | H | 6.73, |
| Gef. » » | 63.60, 62.89, | » | 7.15, 7.33. |

Lässt man das Oel mit dem Kali länger in Berührung, so verschwindet es nach wenigen Minuten, besonders bei gelindem Erwärmen, und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei von benzoësaurem Kalium.

II. Trimethylenchlorbromid und *o*-Thiotoluidin (μ -*o*-Tolylpenthiazolin).

Die Aufarbeitung dieser, aus einem Gemisch von 10 g *o*-Tolylthiamid und 100 g Trimethylenchlorbromid erhaltenen Base geschah in derselben Weise, wie beim Phenylderivat angegeben worden ist. Die Ausbeute betrug 1.7 g aus 2 g Thiamid, d. h. zwei Drittel der theoretischen Ausbeute. Die Base stellt eine gelbliche, ölige Flüssigkeit dar, welche mit Wasserdampf übergetrieben werden kann, aber bei der Destillation für sich, auch unter vermindertem Druck, zerfällt. Mit Quecksilberchlorid bildet das Chlorhydrat ein weisses, aus Wasser in Nadeln krystallisirendes Anlagerungsproduct; auch Pikrinsäure und Platinchlorid geben schwerlösliche Salze.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NS}$.

| | | | | | |
|-------------|--------|---|-------|---|-------|
| Procente: C | 69.15, | H | 6.81, | N | 7.33. |
| Gef. » » | 68.95, | » | 7.06, | » | 7.29. |

III. Trimethylenchlorbromid und *p*-Thiotoluidin.

Das μ -*p*-Tolylpenthiazolin

wurde als ein bei 52—53° schmelzender weisser Körper erhalten; es besitzt fast den gleichen Geruch, wie die vorerwähnten beiden Repräsentanten der Gruppe.

Mit Wasserdämpfen ist es schwerer flüchtig, als das Phenyl- und *o*-Tolylderivat.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NS}$.

| | | | |
|-------------|--------|---|-------|
| Procente: C | 69.15, | H | 6.81. |
| Gef. » » | 68.96, | » | 6.87. |

VI. *Trimethylenchlorbromid und α -Toluylsäurethiamid.*

(μ -Benzylpenthiazolin.)

10 g des Thiamides der Phenylelessigsäure und 100 g Trimethylenchlorbromid gaben, in der Weise behandelt, wie es beim Phenylpenthiazolin angegeben worden ist, etwa 3 g μ -Benzylpenthiazolin: vom spezifischen Gewichte 1.113 bei 15° C. Die Base besitzt einen schierlingsartigen Geruch; sie ist flüssig; nach mehrmonatlichem Stehen scheidet sie Krystalle aus, welche in Salzsäure nicht mehr löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NS$.

Procente: N 7.33, S 16.75.

Gef. » » 7.39, » 17.33.

V. *Trimethylenchlorbromid und Thiacetamid.*

(μ -Methylpenthiazolin.)

Weit weniger glatt, als bei den aromatischen Thiamiden, verläuft die Reaction zwischen Thiacetamid und Trimethylenchlorbromid. 5 g Thiacetamid lösen sich leicht in der zehnfachen Menge Chlorbromid. Es scheidet sich zunächst bei gelindem Sieden ein rotbraunes schweres Oel ab, welches allmählich verschwindet, während die Flüssigkeit eine schmutzig-braune Färbung annimmt und reichlich Halogenwasserstoff ausstösst; man unterbricht die Reaction, sobald die Entwicklung nachzulassen beginnt.

Der grösste Teil der gefärbten Producte geht mit der salzsauren Base in den wässrigen Auszug über und wird ihm auch durch Aether nicht entzogen. Beim Uebertreiben mit Dampf erhält man aus der mit Alkali übersättigten Flüssigkeit ein wasserklares Destillat, aus dessen ersten 20—30 ccm die Base durch Ausfällen mit festem Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Die später folgenden Antheile des Destillats enthalten, wie ihr durchdringender Geruch verräth, noch erhebliche Mengen Base, die sich jedoch nicht mehr aussalzen lassen.

Die Ausbeute beträgt daher nur etwa 10 pCt. der theoretischen; es beruht dies auch auf der Bildung schmieriger Nebenproducte, welche neben Ammoniak in reichlicher Menge entstehen.

Die Basis siedet bei 173° unter 757 mm Druck ohne Zersetzung; eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Diphenylamindampf ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für C_5H_9SN .

Procente: 57.5.

Gef. » » 60.75.

Die Base ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und bildet mit Salzsäure Nebel. Die salzsaure Lösung lässt sich ohne Zersetzung eindampfen, während

Methylthiazolin beim Erwärmen mit Salzsäure in Aethylamidomerkaptan und Essigsäure sich spaltet.¹⁾ Mit Pikrinsäure giebt eine Lösung des salzsauren Salzes ein nicht sehr schwer in Wasser lösliches Pikrat vom Schmelzpunkt 138°. Das Chloroplatinat ist leicht in Wasser löslich und fällt nur in alkoholischer Lösung aus.

Analyse; Ber. für C₅H₉SN.

Procente: C 52.17, H 7.82.
Gef. » » 51.57; 51.99, « 7.84; 8.01.

VI. Aethylenbromid und Thiacetamid. (μ -Methylthiazolin.)

Der eben beschriebene Versuch hatte die Verhältnisse kennen gelehrt, unter welchen die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf Thiacetamid zum Methylpenthiazolin führt und somit den Beweis der Anwendbarkeit des Verfahrens auch auf fette Thiamide erbracht. Ich durfte deshalb mit einiger Aussicht auf Erfolg die Versuche wiederholen, welche von Schatzmann²⁾, sowie Gabriel und Heymann³⁾ vergeblich angestellt worden sind, um das entsprechende Derivat des Thiazolins aus Aethylenbromid und Thiacetamid darzustellen. Ferner ist inzwischen das μ -Methylthiazolin⁴⁾ durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die Acetylverbindung des Dithioäthylamins erhalten worden, und so gelang es mir denn in der That, gestützt auf die Kenntniss der Eigenschaften der Base, aus 9 g Thiacetamid und 50 ccm siedendem Aethylenbromid neben viel Ammoniak 1.5 g reines μ -Methylthiazolin vom Siedepunkt 144° zu gewinnen, welches mit dem von Gabriel erhaltenen sich als identisch erwies.

VII. Trimethylenchlorid und Rubeanwasserstoff.

Die Rubeanwasserstoffsäure, das Dithiamid, reagirt lebhaft mit Trimethylenchlorbromid; die Halogenwasserstoff-Entwicklung ist sehr reichlich, aber es gelang mir nicht, aus dem Reactionsproducte eine Base zu isoliren. Nur der Geruch der alkalisch gemachten Flüssigkeit erinnerte an die Thiazoline.

VIII. Trimethylenchlorbromid und Xanthogenamid.

Beim Erhitzen von 4.5 g Xanthogenamid S = C. (NH₂) O C₂H₅ und 35 ccm Trimethylenchlorbromid entwich im Anfang Aethylbromid. Nach achtstündigem Erhitzen — der Kolbeninhalt war nur mässig durch pulverige Ausscheidungen getrübt, wurde die Reaction unterbrochen, ohne dass Halogenwasserstoff ausgeschieden worden wäre. Nach dem Erkalten hatte sich ein Brei von Krystallen gebildet, welche,

¹⁾ Gabriel, diese Berichte 24, 1118.

²⁾ Ann. d. Chem. 261, 5. ³⁾ Diese Berichte 24, 787.

⁴⁾ Gabriel, diese Berichte 24, 1117.

aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt, bei 102—103° schmolzen. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Körpers mit alkoholischem Kali fällt Bromkalium aus, und gleichzeitig verbreitet sich ein höchst penetranter, süßlich-widerwärtiger Geruch.

Die Analysen stimmten auf die Bruttoformel $C_4H_8NOS \frac{Br + Cl}{2}$.

Analyse: Ber. für $C_4H_8NOS^{1/2}(BrCl)$.

Procente: C 27.31, H 4.55, S 18.21, N 7.97, Br 22.76, Cl 10.10.
Gef. » » 27.38, » 4.73, » 19.33, » 7.92, » 22.49, » 10.25.

215. Martin Freund und Charles Fauvet: Zur Kenntniss des Geissospermins.

[Vorläufige Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmak. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 24. April.)

Vor einigen Jahren hat Hesse¹⁾ aus der Pereirorinde, welche von Geissospermum Vellosii stammt, zwei Alkaloïde, das krystallisirte Geissospermin, $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, und das amorphe Pereirin, $C_{19}H_{24}N_2O$, isolirt.

Seit einiger Zeit bringt die Fabrik von Trommsdorff in Erfurt unter dem Namen »Geissospermin« ein prachtvoll krystallisirtes Alkaloid in den Handel, welches wir eingehend zu studiren beabsichtigen. Die Analysen, welche wir mit der bei 189° schmelzenden Base ausgeführt haben, führen zu der Formel: $C_{23}H_{28}N_2O_4$.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{28}N_2O_4$.

Procente: C 69.69, H 7.07, N 7.07.

Gef. » » 69.55, » 7.22, » 7.15.

Bestätigt wird diese Formel durch die Untersuchung der gut krystallisirten Salze, von welchen das Chlorhydrat, Bromhydrat, Jodhydrat, Sulfat und das Jodmethylat analysirt worden ist. Die Base verbindet sich, obwohl sie zwei Stickstoffatome enthält, mit nur einem Aequivalent der Säuren zu Salzen und erinnert hierdurch sowohl wie durch ihre Zusammensetzung an das um zwei Wasserstoffatome ärmere Brucin. Wenn auch in chemischer Beziehung bisher keine weiteren Anhaltspunkte für eine Verwandtschaft der beiden Alkaloïde vorhanden sind, so ist es doch bemerkenswerth, dass das Geissospermin »Trommsdorff« eine an das Strychnin resp. Brucin erinnernde physiologische Wirkung zeigt. Wir verdanken diese Mittheilung Hrn. Privatdocent Dr. Langgaard, der mit den weiteren Versuchen zur Zeit noch beschäftigt ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 202, 141.