Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des
eidgenössischen Polytechnicums Zürich.

(Eingelaufen den 7. Juni 1890.)

Untersuchungen über Azole.

(Fortsetzung.)

9) Synthetische Versuche in der Thiazolreihe; von K. Hubacher.

Abgesehen von den Amidothiazolen und ihren, aus
alkylierten Thioharnstoffen entstehenden Derivaten, ist die Zahl
namentlich der alkylierten und phenylierten Thiazole zur Zeit
noch eine geringe. Man kennt das Thiazol *) selbst, das α -**) und das μ -***) Methylthiazol, das α - μ -Dimethylthiazol***),
endlich das α -Phenyl-*) und das α -Phenyl- μ -Methylthiazol***).
 β -Substituierte Basen von der Form :

fehlen noch vollständig.

Diese Lücken auszufüllen und dadurch zugleich einige
Kenntniss über den Einfluss der Stellung der Substituenten
auf die Eigenschaften der betr. Moleküle zu gewinnen, damit
befasst sich der erste und gröfsere Theil dieser Untersuchung.
Der zweite, weniger erfolgreiche und daher kürzer gehaltene
Abschnitt enthält verschiedene Versuche zur Verallgemeinerung
der bisher bekannten Thiazolsynthesen. Entsprechend der
Condensation von Thioharnstoff oder Thioamiden mit α -Halo-
genketonen war es zu versuchen, ob statt der ersteren Sub-
stanzen überhaupt Körper der allgemeinen Formel :

*) G. Popp, diese Annalen **250**, 273 ff.

) L. Arapides, daselbst **249, 23 und G. Popp, daselbst **250**,
277.

***) A. Hantzsch, daselbst **250**, 269.

in Thiazolderivate der Form :

übergeführt werden können; sodann ob sich statt der Halogenketone vielleicht auch Helogenfettsäureäther zu thiazolähnlichen Körpern condensiren können, und endlich ob aus geeigneten Thioamiden, resp. Chlorketonen Derivate des Dithiazyls ($\text{C}_3\text{H}_2\text{NS}$)₂ entstehen.

I. Alkyl- und Phenyl-Thiazole.

Von den Thioamiden der Fettsäuren war bisher das einzig bekannte und daher zur Darstellung von Thiazolen auch einzig verwandte dasjenige der Essigsäure. Aus Thiacetamid wurden gewonnen : μ -Methyl- und α - μ -Dimethylthiazol und der Carbonsäureäther der letzteren Base.

Ich stellte daher ganz analoger Weise, wie das Thiacetamid aus Acetamid und Phosphorpentasulfid nach der von A. Hantzsch *) modificirten Hofmann'schen Methode, aus Propionamid zunächst das Thiopropionamid dar.

Thiopropionamid,

Man verfährt dabei am besten folgendermaßen : Eine Mischung von Propionamid (5 Mol.) und Phosphorpentasulfid (1 Mol.) wird mit der 4 bis 5 fachen Menge Benzol übergossen und auf dem Wasserbade circa 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Darauf gießt man das Benzol ab und zieht den schmierigen Rückstand noch zweimal mit heißem Benzol aus. Von den

*) Diese Annalen **250**, 264.

vereinigten Lösungen destillirt man das Benzol zum größten Theile ab und überläßt den Rest der freiwilligen Verdunstung. Das Thiopropionamid krystallisirt aus der gelben öligen Flüssigkeit in Form etwas gelblicher Blättchen vom Schmelzpunkt 42 bis 43°, die in Benzol sehr leicht, schwer dagegen in Aether, Weingeist und Wasser löslich sind. Die Ausbeute ist sehr gering, sie beträgt höchstens 10 pC. des in Arbeit genommenen Propionamids.

I. 0,1257 g Substanz gaben 0,1852 Kohlensäure und 0,0950 Wasser.

II. 0,1176 g " " 0,3069 Baryumsulfat, entsprechend 0,04215 Schwefel.

	Berechnet für C_8H_7SN	Gefunden	
		I.	II.
C	40,45	40,18	—
H	7,87	8,29	—
S	35,95	—	35,84.

Thiopropionamid läßt sich wie Thiacetamid sowohl mit Chloraceton als auch mit Bromacetophenon condensiren und zwar verlaufen die Reactionen genau wie beim Thiacetamid.

1) α -Methyl- μ -Aethylthiazol,

Molekulare Mengen von Chloraceton und Thiopropionamid mit etwas Alkohol vermischt kühlen sich erst ab, um sich bei eintretender Reaction plötzlich bis zum Sieden des Alkohols zu erhitzen, was jedoch besser durch weiteren Zusatz von Alkohol verhindert wird. Die Reaction verläuft nach folgendem Schema :

Die Reaktionsmasse ist zum größten Theil löslich in verdünnter Salzsäure; aus dieser filtrirten Lösung wird die freie

Base durch Natronlauge abgeschieden, in Aether aufgenommen und mit festem Kali getrocknet. Nach Abdestilliren des Aethers erhält man das α -Methyl- μ -Aethylthiazol als farblose, pyridin-ähnlich riechende Flüssigkeit, die mit Alkohol und Aether mischbar und in Wasser in der Kälte schwer löslich ist; aus letzterer Lösung wird sie beim Erwärmen wieder ausgeschieden. Die Base siedet bei 159,5 bis 160° unter 728,5 mm (corr. bei 160,6 bis 161°), also 15° höher als das α - μ -Dimethylthiazol vom Siedepunkt 145 bis 145,5° *).

Das *Platindoppelsalz*, $(C_6H_9NS)_2H_2PtCl_6$, wird aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in Form kleiner gelbrother Kryställchen vom Schmelz- und Zersetzungspunkte 177° erhalten.

- I. 0,1604 g gaben 0,1198 Kohlensäure, 0,0459 Wasser und 0,0487 Platin.
 II. 0,1724 g gaben 0,0513 Platin.
 III. 0,2508 g gaben 0,0729 Platin.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2S_2Cl_6Pt$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	21,70	20,37	—	—
H	3,01	3,17	—	—
Pt	29,30	29,80	29,70	29,06.

2) α -Phenyl- μ -Aethylthiazol,

Ganz ähnlich wie mit Chloraceton verläuft die Condensation von *Thiopropionamid* mit *Bromacetophenon*. Die beiden letzteren Substanzen, im Verhältniß ihrer Molekulargewichte vermischt und mit etwas Alkohol angefeuchtet, werden zur Einleitung der Reaction gelinde erwärmt. Sobald diese zu heftig wird, mäfsigt man sie durch Alkoholzusatz. Dann wird der Alkohol verjagt und die feste Reaktionsmasse unter Er-

*) A. Hantzsch, diese Annalen **250**, 265.

wärmen in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst. Die unlöslichen, öligen Nebenproducte werden durch Filtration entfernt; aus dem Filtrate krystallisirt das weiter unten zu beschreibende, bromwasserstoffsäure Salz des α -Phenyl- μ -Aethylthiazols fast vollständig aus. Natron fällt das freie Thiazol als Oel aus. Man sammelt dasselbe mit Aether, trocknet über festem Kali und destillirt. Die reine Base bildet ein farbloses, angenehm blumenähnlich riechendes Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Im Gegensatze zu der festen Methylverbindung*) vom Schmelzpunkte $68,5^\circ$ und Siedepunkte 284° (corr.) ist die Aethylbase nicht zum Erstarren zu bringen; sie siedet bei 295° unter 729 mm (corr. bei $296,2^\circ$).

Auch hier wurde statt der freien Base das Platinsalz derselben analysirt.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$, auf bekannte Art als hellgelber, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag erhalten, schmilzt bei 128 bis 129° und zersetzt sich bei 170° . Zwei Verbrennungen ergaben allerdings fast 2 pC. zu wenig Kohlenstoff und dafür etwas zu viel Wasserstoff, vielleicht in Folge eines geringen Wassergehaltes. Dagegen fielen die zugehörigen zwei, sowie zwei besonders ausgeführte Platinbestimmungen vollständig richtig aus:

I. 0,1805 g gaben 0,2069 Kohlensäure, 0,0599 Wasser und 0,0438 Platin.					
II. 0,1622 g gaben 0,1885 Kohlensäure, 0,0511 Wasser und 0,0396 Platin.					
III. 0,2830 g Substanz gaben 0,0694 Platin.					
IV. 0,1050 g " " 0,0256 "					
Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2S_2Cl_6Pt$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	33,53	31,26	31,70	—	—
H	3,05	3,69	3,50	—	—
Pt	24,68	24,25	24,45	24,52	24,40.

*) A. Hantzsch, diese Annalen **250**, 269.

Auch dieses Thiazol ist, wie alle anderen phenylirten Repräsentanten dieser Reihe, nur eine sehr schwache Basis; seine Salze sind zwar meist schwer löslich und krystallisiren gut, verlieren aber sehr leicht ihre Säure.

Bromwasserstoffsäures Salz, $C_{11}H_{11}NS.HBr$. — Als directes Reactionsproduct des bromirten Ketons und des Thioamids nach der obigen Beschreibung gewonnen, bildet es weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 68 bis 70°, verliert aber schon beim scharfen Trocknen über Schwefelsäure Bromwasserstoff und löst sich in reinem Wasser nur unter Trübung durch abgeschiedene Base, d. i. unter partieller Dissociation auf. Wegen dieses leichten Verlustes von Säure ergaben auch verschiedene Brombestimmungen stets zu niedrige Werthe: Statt 29,63 pC. Br wurden gefunden 26,63, 26,60 und 27,42 pC. Brom.

Auf Condensationen von Thioamiden der Fettsäuren mit höherem Molekulargewicht wurde verzichtet; schon aus dem Grunde, weil die in der Propionsäurereihe so sehr geringe Ausbeute an Thioamid sich wohl noch mehr verringert haben würde. Leicht zugänglich ist dagegen das *Thiobenzamid* $C_6H_5-CS-NH_2$. Dasselbe wurde nach Cahours aus Benzonitril und Schwefelwasserstoff dargestellt, wobei es sich, um eine gute Ausbeute zu erhalten, nur empfiehlt, die Lösung von Benzonitril mit viel alkoholischem Ammoniak zu versetzen. Mit diesem Thioamide wurden verschiedene in der Mesostellung phenylirte Thiazolderivate dargestellt. Zunächst das einfachste derselben, das dem bereits von Popp dargestellten α -Phenylthiazol *) isomere

*) G. Popp, diese Annalen **250**, 279.

3) μ -Phenylthiazol,

Diese Base sollte durch Einwirkung des Thiobenzamids auf Monochloraldehyd entstehen. Allein da letzterer bekanntlich nur auf umständliche Weise aus Dichloräther durch Vermittlung von Monochloracetal gewonnen wird, so konnten vielleicht zweckmäßiger diese leichter zugänglichen Substanzen angewandt werden. Nun reagirte das Thiacetamid, wie A. Hantzsch fand, bei der analogen Condensation zu μ -Methylthiazol mit Dichloräther allerdings nur spurenweise, jedenfalls weil es durch die bei der Umwandlung des Dichloräthers in Chloraldehyd freiwerdende Salzsäure größtentheils zerstört wurde, ehe es in Methylthiazol übergehen konnte. Auch mit Chloracetal war die Condensation nur ganz unvollständig, und man mußte daher zur Darstellung des μ -Methylthiazols bis auf das Chloraldehyd zurückgehen. Die Condensation von Thiobenzamid zu Phenylthiazol verläuft insofern günstiger, als man sich hierbei direct des Dichloräthers bedienen kann :

Nur empfiehlt es sich, trotz der geringeren Empfindlichkeit des Thiobenzamids gegen Salzsäure, der Mischung von Thioamid und Dichloräther ein Molekül Natriumacetat in concentrirter weingeistiger Lösung zuzugeben, damit statt der Salzsäure die nur schwach spaltend wirkende Essigsäure entstehe. Allein auch so verläuft der Proceß, im Gegensatz zu den bisherigen, nichts weniger als glatt. Das Gemisch muß im geschlossenen Rohre mehrere Stunden lang im Wasserbade erhitzt werden. Das harzreiche, dunkelgefärbte Product wird

hierauf mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, aus dem sauren Filtrate durch Fällern mit Natron und Ausschütteln mit Aether das noch ziemlich unreine Phenylthiazol isolirt und durch fractionirte Destillation gereinigt. Dabei geht der kleinere Theil (etwa $\frac{1}{3}$) bei 100 bis 150° über, die Hauptmenge zwischen 260 und 270°. Das reine μ -Phenylthiazol siedet bei 266 bis 268° unter 732 mm Druck (corr. 267 bis 269°) und stellt eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem, eigenthümlichem Geruch dar. Es erstarrt selbst in einer Kältemischung nicht, während das isomere α -Derivat, aus Phenylamidothiazol erhalten, fest ist, bei 52° schmilzt und bei 273° (corr.) siedet.

0,2325 g gaben 0,5743 Kohlensäure und 0,0942 Wasser.

	Berechnet für C_9H_7NS	Gefunden
C	67,08	67,36
H	4,34	4,50.

Salzsaures μ -Phenylthiazol, $C_9H_7NS.HCl + 2H_2O$. — Die Base löst sich leicht in Säuren, wird aber aus diesen Lösungen beim Verdünnen mit viel Wasser fast vollständig wieder ausgefällt. Dampft man die Lösung in Salzsäure vorsichtig zur Krystallisation ein, so erhält man das salzsaure Salz in Form tafelförmiger Krystalle, welche bei 61 bis 62° schmelzen.

Dieselben enthalten zwei Moleküle Krystallwasser, die sie über Schwefelsäure, nicht aber an freier Luft, verlieren. Beim Uebergießen des Salzes mit Wasser wird augenblicklich die freie Base ölig abgeschieden.

I. 0,1941 g lufttrocken verloren über Schwefelsäure 0,0313 Wasser.

II. 0,1075 g „ enthielten 0,015975 Chlor.

	Berechnet für $C_9H_7NS.HCl + 2H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	15,42	16,12	—
Cl	15,20	—	14,86.

0,0946 g wasserfrei gaben 0,1844 Kohlensäure und 0,0366 Wasser.

	Berechnet für $C_9H_7NS.HCl$	Gefunden
C	54,70	53,20
H	4,10	4,01.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_9H_7NS)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist gelb, mikrokristallinisch, schmilzt bei 173 bis 175° unter Zersetzung und wird erst beim Erhitzen auf 110° wasserfrei.

0,1386 g des Salzes verloren bei 110° 0,0068 Wasser und gaben 0,0356 Platin.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2S_2Cl_6Pt + 2H_2O$	Gefunden
H ₂ O	4,69	5,16
Pt	25,33	25,68.

Das *Pikrat* wird aus der salzsauren Lösung des Phenylthiazols durch Pikrinsäurelösung in Form von sehr feinen, gelben Nadelchen abgeschieden; es schmilzt bei 124 bis 125° und ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht aber in heißem Weingeist.

4) α -Methyl- μ -Phenylthiazol,

Chloraceton wirkt glatter auf Thiobenzamid als Dichloräther. Man giebt zu dem Gemisch zweckmäßig zuerst nur wenig Alkohol hinzu, kühlt aber bei der plötzlich eintretenden, starken Erwärmung wieder durch Zusatz von Alkohol ab. Aus dem Reactionsproducte wird die freie Base auf die übliche Weise isolirt und sofort als ein constant zwischen 277,5 und 278° unter 724 mm Druck (corr. bei 278,8 bis 279,3°) siedendes, nicht erstarrendes Oel gewonnen. Diesem Thiazol ist isomer das aus Bromacetophenon und Thiacetamid von Hantzsch zuerst dargestellte α -Phenyl- μ -Methylthiazol vom Siedepunkt 284° (corr.) und Schmelzpunkt 68,5°.

0,1032 g gaben 0,1390 Baryumsulfat, entsprechend 0,01909 Schwefel.

	Berechnet für $C_{10}H_9NS$	Gefunden
S	18,28	18,49.

5) α - μ -Diphenylthiazol,

Thiobenzamid mit Bromacetophenon wurden in molekularen Mengen zusammengegeben und mit etwas Alkohol erwärmt. Das feste Reactionsproduct ist in verdünnter Bromwasserstoffsäure löslich; aus der Lösung erhält man auf die gewöhnliche Art das *Diphenylthiazol* als festen krystallinischen Körper, der in Alkohol und Aether leicht löslich ist und aus ersterem in farb- und geruchlosen Blättchen vom Schmelzpunkt 92 bis 93° krystallisirt. Diphenylthiazol siedet **unzersetzt** bei einer 360° übersteigenden Temperatur; die destillierte Base zeigt den unveränderten Schmelzpunkt 92 bis 93°. Das analog zusammengesetzte, von G. Hofmann *) dargestellte $\alpha\mu$ -Diphenylselenazol krystallisirt ebenfalls in Blättchen und schmilzt bei 99°, das entsprechende $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin bei 81 bis 82°.

Das Diphenylthiazol ist eine sehr schwache Base; es ist zwar in Säuren löslich, allein die Salze können kaum rein erhalten werden, da sie beim Trocknen einen Theil der Säure verlieren.

0,1513 g gaben 0,4210 Kohlensäure und 0,0661 Wasser.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NS}$	Gefunden
C	75,96	75,89
H	4,64	4,86.

6) α -Methyl- μ -Phenylthiazolcarbonsäure,

entsteht als Aether aus Thiobenzamid und Chloracetessigester, am besten beim directen Digeriren molekularer Mengen im

*) G. Hofmann, diese Annalen **250**, 294.

Wasserbade, ohne Zusatz von Alkohol, bis die Mischung nach dem Erkalten zu einer festen, gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Diese Salzsäureverbindung des Esters ist in verdünnter Salzsäure in der Kälte sehr wenig löslich. Man erwärmt das Reactionsproduct daher mit Salzsäure bis Lösung eingetreten ist, filtrirt von den Verunreinigungen ab, fällt mit Natronlauge und löst den Niederschlag in Aether auf. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt der *Methylphenylthiazol-*

carbonsäureäther, $\text{C}_8\text{H}_5\text{NSC}_6\text{H}_5$, in gelblichen Nadeln vom COOC_2H_5

Schmelzpunkt 43° , welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein weiß werden.

I. 0,1567 g gaben bei der Verbrennung 0,3534 Kohlensäure und 0,0754 Wasser.

II. 0,1751 g lieferten 0,1691 Baryumsulfat, entspr. 0,02322 Schwefel.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NSO}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	63,15	61,15	—
H	5,26	5,34	—
S	12,95	—	13,26.

Durch Erhitzen des Esters mit alkoholischem Kali erhält man auf die übliche Weise nach Verdunsten des Alkohols beim Ansäuern der alkalischen Lösung die *Methylphenylthiazolcarbonsäure* in Form weißer seideglänzender Nadeln, die bei 202 bis 203° schmelzen. Stärker erhitzt sublimirt die Säure in langen Nadeln, indess unter theilweiser Zersetzung in Kohlensäure und Methylphenylthiazol. Die sublimirte Säure schmilzt bei 204 bis $204,5^\circ$. Sie ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht dagegen in Alkohol, in Natronlauge und in Natriumcarbonatlösung; die Lösung in Alkohol zeigt saure Reaction. Mit vielen Metallsalzen giebt sie in neutraler Lösung Fällungen, so mit Silbernitrat, mit Bleiacetat und mit Quecksilberchlorid einen weißen, mit Cobaltnitrat

einen rosarothem, mit Kupfersulfat einen blaugrünen und mit Eisenchlorid einen braungelben Niederschlag.

0,0762 g gaben 0,0813 Baryumsulfat, entspr. 0,01117 Schwefel.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_9NS$	
S	14,61	14,65.

Alle bisher dargestellten monosubstituirten Thiazolderivate enthalten den Kohlenwasserstoffrest in α - oder in μ -Stellung, die disubstituirten Basen in α - und μ -Stellung.

Thiazole mit einem Kohlenwasserstoffradical in der β -Stellung sind bis jetzt, und zwar wegen des Fehlens, resp. der schweren Zugänglichkeit der zur Condensation nöthigen Körper, noch nicht erhalten worden. Während z. B. das

Chloraceton $\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_3-CO \end{array}$ α -methylirte Thiazole liefert, sollte

das ihm isomere α -Chlorpropylaldehyd $\begin{array}{c} CH_3-CHCl \\ | \\ CHO \end{array}$ die entsprechenden β -Methylkörper liefern; allein dieses Halogenderivat ist bisher eben noch nicht bekannt.

Der Darstellung von β -Methylthiazolen mußten daher vorangehen

Versuche zur Darstellung von α -Chlorpropylaldehyd.

Zur Chlorirung von Propylaldehyd empfahl sich gegenüber der directen Chlorirung die Anwendung von Sulfurylchlorid. Dieses reagierte auch stürmisch unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Salzsäure. Man verdünnte daher das Propylaldehyd mit trockenem Aether, suspendierte alsdann, um die Condensation des Aldehydes durch die Salzsäure möglichst zu beschränken, in dieser Lösung von vorneherein Baryumcarbonat, liefs das Sulfurylchlorid tropfenweise zufließen, und kühlte, sobald die Reaction zu heftig wurde, mit Wasser ab. Hierauf wurde zur Entfernung der sauren Producte die ätherische Lösung mit Wasser und mit ver-

dünnter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Bei der darauffolgenden Destillation zeigte sich indessen gar kein constanter Siedepunkt; zuerst ging unverändertes Propylaldehyd über, dann stieg das Thermometer fortwährend und gleichmäfsig bis über 150° und schliesslich blieb ein dunkelbrauner Rückstand. Es waren also jedenfalls auch höher chlorirte und condensirte Producte vorhanden. Dafs das gesuchte α -Chlorpropylaldehyd im Destillat zugegen war, liefs sich direct nicht nachweisen; wohl aber dadurch, dafs sich aus dem zwischen 60 und 150° siedenden Oele durch Condensation mit Thiacetamid eine neue Thiazolbase isoliren liefs.

7) β - μ -Dimethylthiazol,

Dasselbe entsteht im Sinne der Gleichung :

Man erwärmt das rohe, zwischen 60 und 150° siedende Destillat mit überschüssigem Thioamid etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, kocht dann mit verdünnter Salzsäure zur Zerstörung des unveränderten Amids, filtrirt, macht die klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit mit Natron alkalisch und destillirt mit Wasserdämpfen, wobei die Base neben viel Ammoniak als Oel übergeht. Aus dem mit Aether extrahirten und über Kali getrockneten Destillate erhält man durch Fractioniren das reine β - μ -Dimethylthiazol als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 148 bis 150° unter 734 mm (corr. 148,9 bis 150,9°). Diese Base ist in Wasser schwerer löslich als das isomere α - μ -Dimethylderivat, das bei 145 bis 145,5° siedet. Beide Isomere lösen sich leicht in Aether und Weingeist und zeigen einen pyridinähnlichen

Geruch. Während dieser jedoch bei der letzteren Base schärfer und stechender ist, so ist er bei dem neuen Thiazole etwas ätherischer.

Die Ausbeute an Base ist freilich sehr gering, sicher aber nur deshalb, weil das betreffende rohe Chlorirungsproduct nur wenig α -Chlorpropylaldehyd enthält. Aus diesem Grunde ist aber die vorliegende Thiazolsynthese noch von besonderem Interesse. Wenn die Anwesenheit des α -Chlorpropylaldehyds nur durch die Bildung des μ - β -Dimethylthiazols erkannt wird, so zeigt sich damit zugleich, daß man überhaupt Körper mit der Gruppe CHCl-CO in einem Gemisch sehr scharf durch Condensation mit Thioamiden, d. i. in Form von Thiazol-derivaten nachweisen kann.

0,0589 g gaben 0,1211 Baryumsulfat, entspr. 0,01662 Schwefel.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NS}$	
S	28,32	28,23.

Das *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{NS})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, krystallisirt in schönen Säulchen vom Schmelzpunkt 202° ; das isomere Salz des α - μ -Dimethylthiazols schmilzt bei 215° .

0,1263 g des Salzes ergaben 0,0387 Platin.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$	
Pt	30,59	30,64.

Die Base liefert ferner ein in Wasser schwer lösliches, in sehr kleinen, gelben Nadelchen krystallisirendes *Pikrat* vom Schmelzpunkt 166 bis 167° . Dasselbe schmilzt 29° höher als das Pikrat der isomeren α - μ -Verbindung.

8) β -Methyl- μ -Amidothiazol,

Ganz ähnlich wie gegen Thiacetamid, verhält sich das Rohproduct aus Propylaldehyd und Sulfurylchlorid auch gegen *Thioharnstoff*; die kleine Menge des in ihm enthaltenen

α -Chlorpropylaldehyds wird unter ganz denselben Bedingungen hierbei in β -Methyl- μ -Amidothiazol übergeführt.

Nach viertelstündigem Digeriren des Rohaldehydes mit überschüssigem Thioharnstoff auf dem Wasserbade, wobei scheinbar keine Reaction eingetreten ist, wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die so erhaltene klare, wässrige Flüssigkeit mit überschüssigem Natron versetzt, wodurch das gebildete Amidothiazol, nicht aber der unveränderte Thioharnstoff gefällt wird. Da der letztere ein Natriumsalz bildet, so wird nur die *Amidobase* beim Ausschütteln mit Aether aufgenommen. Dieselbe hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als schmierige halbfeste Masse, wird mit warmem Wasser ausgelaugt, von dem zurückbleibenden Oele abfiltrirt und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser in Form tafelförmiger, schwach gelb gefärbter Krystalle erhalten. Dieses dem „*Rhodanpropimin*“ = α -Methylamidothiazol *) isomere β -Methyl-Amidothiazol reagirt ebenfalls stark alkalisch, ist leicht löslich in Alkohol, minder leicht in Aether, nur schwer in kaltem Wasser und schmilzt erst bei 94 bis 95°, wogegen die α -Methylbase zerfließlich ist und schon bei 47,5° schmilzt.

0,0780 g gaben 0,1575 Baryumsulfat, entspr. 0,02167 Schwefel.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_6N_2S$	
S	28,07	27,78.

Das *Platindoppelsalz* des β -Methyl- μ -Amidothiazols krystallisirt in warzenförmigen Krystallaggregaten und schmilzt unter Zersetzung bei 181 bis 182°; das isomere Salz der α -Methylverbindung zerfällt bei 193°.

Auch die Ausbeute an Methylamidothiazol ist überaus schlecht; deshalb mußte auch darauf verzichtet werden, aus demselben nach Popp durch Eliminirung des Amids das β -Methylthiazol darzustellen.

*) A. Hantzsch und J. H. Weber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3121.

Es wurde daher versucht, α - β -Dibrom- und Dichlorpropylaldehyd (durch Addition der Halogene an Acrolein dargestellt), mit Thioharnstoff zu condensiren, in der Hoffnung, hierdurch zu bromirtem, resp. chlorirtem β -Methyl- μ -Amidothiazol und durch Reduction des letzteren bequemer zur β -Methylbase zu gelangen. Allein ebenfalls vergeblich; denn auffallenderweise trat selbst bei starkem Erhitzen keine Reaction zwischen Thioharnstoff und den Dihalogen-Propylaldehyden ein.

Derivate des α - β -Diphenylthiazols werden erhalten durch
 Condensation von Bromdesoxybenzoïn $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CHBr} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---CO} \end{matrix}$ mit Thioharnstoff, resp. Thioamiden. Hierbei werde erwähnt, daß das Benzoïn $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CHOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---CO} \end{matrix}$, welches sich ganz analog unter Austritt von 2 Mol. Wasser condensiren könnte, gegen Thioharnstoff und Thioamide gar nicht reagirt.

Desoxybenzoïn, welches nach V. Meyer und L. Oelkers*) dargestellt worden war, wurde in ätherischer Lösung mit Brom behandelt**). Das Monobromdesoxybenzoïn blieb zuerst flüssig, erstarrte aber schließlich zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 50°.

9) α - β -Diphenyl- μ -Amidothiazol,

Die Condensation von Thioharnstoff mit Bromdesoxybenzoïn in äquivalenten Mengen tritt erst beim Anwärmen ein; die Masse verflüssigt sich hierbei zuerst, um nachher wieder krystallinisch zu erstarren. Da die Amidobase in

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1296.

) Limpricht und Schwanert, diese Annalen **155, 68.

Aether schwer löslich ist, so erwärmt man das Reactionsproduct auf dem Wasserbade mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, filtrirt das ausgeschiedene *Diphenylamidothiazol* ab, wäscht aus, trocknet und krystallisirt aus Alkohol um. Man erhält auf diese Weise gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 185 bis 186°, welche auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol Farbe und Schmelzpunkt beibehalten.

0,1193 g gaben 0,1115 Baryumsulfat, entspr. 0,01531 Schwefel.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{11}N_2S$	
S	12,70	12,83.

Das *Diphenylamidothiazol* ist leicht in Alkohol, schwer in Aether, nicht in Wasser löslich und wird von Säuren in der Kälte schwer, leichter dagegen in der Hitze aufgenommen. Aus den heißen Lösungen krystallisiren die betreffenden Salze beim Erkalten in feinen, weißen Nadeln aus.

Das *bromwasserstoffsäure Salz*, $C_{15}H_{11}N_2S, HBr$, welches direct bei der Condensation erhalten wird, bildet Nadeln, welche bei 215 bis 217° unter theilweiser Zersetzung schmelzen und in verdünnter Bromwasserstoffsäure schwer löslich sind.

0,1814 g gaben 0,1013 Bromsilber, entspr. 0,04317 Brom.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{11}N_2SBr$	
Br	24,05	23,80.

10) α - β -Diphenyl- μ -Methylthiazol,

Wird *Thiacetamid* mit *Bromdesoxybenzoin* in molekularen Mengen gemischt und mit wenig Alkohol übergossen, so tritt die Condensation von selbst unter starker Erwärmung ein. Das Reactionsproduct ist fest, krystallinisch und wird von überschüssiger Salzsäure fast vollständig gelöst. Aus dem Filtrate wurde die Base auf bekannte Weise durch Fällen mit

Natronlauge und Ausäthern gewonnen, indeß zuerst nur als Oel. Dasselbe würde zur Reinigung in das *salzsaure Salz* verwandelt, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in schönen, weissen, derben Krystallen vom Schmelzpunkt 96 bis 97° erhalten wurde. Schon durch kaltes Wasser wird dasselbe sofort zersetzt, die freie *Base* zurücklassend. Diese erstarrt nunmehr leicht zu farblosen, sternförmig gruppirten, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 51 bis 52°, ist in Wasser unlöslich, aber leicht in Aether und Alkohol.

0,1640 g gaben 0,4624 Kohlensäure und 0,0791 Wasser.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}NS$	Gefunden
C	76,49	76,89
H	5,18	5,35.

11) Triphenylthiazol,

Diese Verbindung entsteht bei der Condensation von *Thiobenzamid* mit *Bromdesoxybenzoin*, indeß erst beim Erwärmen mit wenig Alkohol. Das Reactionsproduct ist zähflüssig und erstarrt erst nach mehreren Stunden krystallinisch. Aus demselben wird die Base nach dem Schütteln mit Natronlauge durch Aether extrahirt und aus diesem Auszuge zuerst als Oel abgeschieden. Dasselbe erstarrt indeß langsam zu schön ausgebildeten, farblosen Prismen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 86 bis 87° zeigen.

0,1773 g gaben 0,5212 Kohlensäure und 0,0783 Wasser.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}NS$	Gefunden
C	80,51	80,17
H	4,79	4,90.

Triphenylthiazol ist leicht löslich in Aether, weniger leicht in Alkohol, ganz unlöslich in Wasser und fast unlöslich in Säuren. Selbst mit heifser, concentrirter Salzsäure kann nur eine verdünnte Lösung hergestellt werden, welche beim langsamen Erkalten Krystalle ausscheidet; dieselben enthalten aber keine Salzsäure, schmelzen bei 86 bis 87° und stellen also die unveränderte Base dar. Die salzsaure Lösung gibt zwar mit Platinchlorid einen Niederschlag, allein das Platindoppelsalz konnte trotzdem, wegen der Schwerlöslichkeit der Base in Salzsäure, nur in geringer Quantität und schlecht krystallisirt erhalten werden, so dafs von einer Analyse desselben abgesehen werden mußte.

Die basische Natur der Thiazole ist also in dem Triphenylderivat nahezu verschwunden. Uebrigens entspricht demselben in der sonst nicht so vollständig bekannten *Imidazolreihe* ein längst bekannter, nicht unwichtiger Körper: das *Lophin*, das eben nichts anderes ist als *Triphenylimidazol*.

II. Versuche zur Verallgemeinerung der Thiazolsynthesen, welche bereits in der Einleitung angedeutet wurden, sind in verschiedener Richtung angestellt worden, jedoch, von unwesentlichen Resultaten abgesehen, ohne den erwarteten Erfolg geblieben.

a) *Derivate des Dithiazyls* (C_3NSH_2)₂, welches dem Dipyridyl entsprechen würde, konnten vielleicht entstehen durch Condensation eines Dicarbonsäurethioamids mit einem Halogenketon. Der einfachste und zugleich einzig bekannte Repräsentant der ersteren ist der sogenannte *Rubeanwasserstoff*, das Thiooxamid,

welcher durch Addition von Schwefelwasserstoff an Cyan entsteht.

Derselbe hätte z. B. mit 2 Mol. Chloraceton ein *Dimethyldithiazyl*

liefern sollen.

Rubeanwasserstoff und Chloraceton, im Verhältnisse von 1 zu 2 Molekülen zusammen erwärmt, wirken nicht auf einander ein. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 130 bis 150° bemerkt man starke Verharzung und beim Oeffnen des Rohres pyridinähnlich riechende Dämpfe, aber der Rückstand bildet eine dunkelbraune Masse, die, obschon in Salzsäure gröfstentheils löslich, weder Krystalle eines salzsauren Salzes, noch durch überschüssiges Alkali einen öligen oder krystallinen Körper basischer Natur gibt, also das gesuchte Dithiazyl kaum enthalten dürfte.

Ein von einem isomeren Dithiazyl abzuleitendes *Tetramethyldithiazyl* hätte aus dem *Dichloracetonylaceton* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und zwei Molekülen Thiacetamid entstehen können.

Allein als das nach Knorr's neuester Vorschrift dargestellte Acetonylaceton *) mit Sulfurylchlorid genau so wie das Propylaldehyd behandelt wurde, erhielt man nach der Reinigung eine dunkelbraune, dicke Masse, welche zwar mit Thiacetamid beim Erwärmen reagirte, jedoch nur eine zähflüssige Schmiere erzeugte; diese letztere löst sich zum Theil in Salzsäure, liefert aber weder an sich, noch aus der sauren Lösung ein krystallinisches Product. Wahrscheinlich war das gewünschte Dichlordiketon nicht, oder höchstens in Spuren entstanden.

b) *Versuche, an Stelle der Halogenketone α -Halogenfettsäuren, resp. deren Aether zu Thiazolcondensationen zu*

*) L. Knorr, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 169 und 2100.

verwenden, lagen nicht nur nahe, sondern sind in einer Richtung schon längst mit Erfolg ausgeführt worden, ehe man die hierbei gebildeten Substanzen als Thiazolderivate ansehen konnte. Thioharnstoff mit Chloressigsäure condensirt liefert bekanntlich Thiohydantoin und dieses könnte entweder als μ -Imide- α -Ketothiazolidin, oder als ψ -Oxyamidothiazol *) bezeichnet werden :

Nun verbot sich bei der analogen Condensation mit Thioamiden zwar die Anwendung der freien Säure von selbst, weil durch dieselbe das Thioamid zerstört worden wäre; dagegen hätte sich aus Thiacetamid und Chloressigäther im Sinne der Gleichung :

das α -Oxy- μ -Methylthiazol bilden können, welches dem α -Methyl- μ -Oxythiazol aus Rhodanaceton isomer gewesen wäre. Allein die gewünschte Condensation trat unter keinen Umständen ein; ebenso wenig mit Bromessigäther, trotzdem sich derselbe bekanntlich in manchen Fällen durch seine viel größere Reactionsfähigkeit vor dem Chloressigester auszeichnet **).

c) Nächst dem Thioharnstoff und den Thioamiden der Fettsäuren hätte sich zur Synthese von Thiazolderivaten unter den Körpern der allgemeinen Formel $\begin{array}{c} \text{HN} \\ \diagdown \\ \text{HS} \end{array} \text{C}-\text{R}$ besonders

*) Nomenclatur siehe A. Hantzsch, allgemeine Bemerkungen über Azole, diese Annalen **249**, 1.

) Forcrand, Bull. soc. chim. **31, 128.

das *Xanthogenamid* $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{O.C}_2\text{H}_5 \end{array} = \begin{array}{c} \text{HN} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{HS} \end{array} \text{OC}_2\text{H}_5$ eignen

können; dasselbe hätte mit Halogenketonen die echten Aether der Oxythiazole bilden müssen. Zu diesem Versuche wurde *Bromacetophenon* mit Xanthogenamid condensirt, weil das so gebildete phenylirte Product jedenfalls am leichtesten zu fassen war: es wurde also erwartet der *Aethyläther des Phenyl-oxythiazols* nach folgender Gleichung:

Xanthogenamid (dargestellt aus Xanthogensäureäthylester und alkoholischem Ammoniak *) mit der berechneten Menge Bromacetophenon vermischt, erwärmt sich unter Abscheidung eines krystallinischen Körpers. Allein die abgepresste Reaktionsmasse schmilzt bei 201°, nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren bei 204°, ist löslich in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder unverändert ausgefällt; sie stellt also nicht den Aethyläther, sondern das freie, zuerst aus dem Rhodanacetophenon erhaltene *Phenyl-oxythiazol* **) dar. Die Bildung dieses Körpers läßt sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß die freiwerdende Bromwasserstoffsäure aus dem Aethyläther im Entstehungszustande Bromäthyl abspaltet.

Um die secundäre Wirkung der Bromwasserstoffsäure zu paralyisiren, liefs man die Körper in ätherischer Verdünnung auf einander einwirken, oder versuchte auch die Säure durch vorherigen Zusatz von 1 Mol. Kaliumacetat in alkoholischer Lösung zu binden; allein in beiden Fällen wurde ebenfalls nur das freie Oxythiazol erhalten. Es hatte daher keinen

*) Debus, diese Annalen **75**, 128.

) A. Hantzsch und L. Arapides, diese Annalen **249, 14.

Zweck, die Reaction mit Xanthogenamid weiter zu verfolgen. Wohl aber lag es jetzt nahe, die *directe Aetherificirung der Oxythiazole, speciell des Phenyl oxythiazols* durch Alkyljodide in alkalischer Lösung zu versuchen. Dieselbe gelingt ohne Schwierigkeit. Man mischt die einem Molekül entsprechende Gewichtsmenge Phenyl oxythiazol mit der nöthigen Menge (1At.) Natrium, das im zehnfachen Gewichte Alkohol gelöst ist, fügt darauf Jodäthyl im Ueberschuß ($1\frac{1}{2}$ statt 1 Mol.) zu und erhitzt, da vorher keine Reaction eintritt, die Mischung im geschlossenen Rohre mehrere Stunden bis auf 140 bis 150°. Aus dem Röhreninhalte wird der Alkohol abgedampft und das gebildete, äthylirte Product von dem unveränderten Phenyl oxythiazol durch Ausschütteln der alkalisch gemachten, wässrigen Lösung mit Aether getrennt. Der Aether hinterläßt nach dem Verdunsten farblose, blätterige Krystalle. Dieselben besitzen, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 71° und die Zusammensetzung des äthylirten Phenyl oxythiazols.

0,1960 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,4623 Kohlen- säure und 0,1006 Wasser.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NSO$	Gefunden
C	64,39	64,33
H	5,37	5,67.

Allein die Constitution des gebildeten Productes war durch die Analyse noch nicht bestimmt. Während der aus Xanthogenamid erwartete Aether allerdings nur der echte Oxythiazoläthyläther mit der Gruppe $-OC_2H_5$ gewesen wäre, so waren hier die beiden, auch bei den Oxy pyridinen vorkommenden Fälle möglich. Das Aethyl konnte entweder an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden sein :

Auch hier konnte nur die Spaltung des Aethylkörpers

entscheiden; im ersteren Falle mußte Ammoniak, im letzteren Aethylamin gebildet werden.

Concentrirte Salzsäure wirkt erst gegen 220° und nur unter gleichzeitiger Verharzung des regenerirten Oxythiazols ein; die klare salzsaure Lösung gab nach dem Eindampfen mit Platinchlorid ein in Blättchen krystallisirendes Salz vom Schmelzpunkt 219° . Dieses ergab 39,7 pC. Platingehalt; es lag also das Salz des *Aethylamins* (enth. 38,9 pC. Pt), nur nicht in vollständig reinem Zustande, vor. Somit ist der ursprüngliche Aether, wie schon seine große Beständigkeit gegen Salzsäure wahrscheinlich machte, am Stickstoff äthylirt, also ein der Formel 2 entsprechender *Aether des Pseudo-oxythiazols*.

Die μ -Oxythiazole verhalten sich also auch darin den α -Oxypyridinen ähnlich, daß sie bei der Aetherification in alkalischer Lösung im Sinne der Atomgruppierung NH-CO, und nicht als Hydroxylderivate mit der Gruppe N=C(OH) reagiren.

Zum Schlusse dieser Untersuchung ist ein Vergleich der nunmehr in größerer Zahl bekannten Thiazole unter einander und auch mit den entsprechenden Selenazolen am Platze.

Der Vergleich innerhalb der Thiazolreihe hat allerdings nur bezüglich der Siedepunkte eine gewisse Regelmäßigkeit ergeben :

Von isomeren Thiazolen sieden die α -Derivate stets höher als die μ -Derivate :

α -Methylthiazol	Siedep. 132°	}	α -Phenylthiazol	Siedep. 268°
μ -Methylthiazol	Siedep. 128°		μ -Phenylthiazol	Siedep. 273°

Ferner darf nach einem Vergleiche der Siedepunkte von

wohl angenommen werden, daß die β -substituirten Thiazolbasen noch höher siedend als die isomeren α -Substitutionsproducte.

Man findet also hier die gleichen Siedepunktsgesetzmäßigkeiten wie bei den Pyridinbasen. Auch dort siedend die β -Substitutionsproducte höher als die isomeren α -Derivate; z. B. α -Methylpyridin bei 129 bis 130° und β -Methylpyridin bei 142 bis 144°.

Endlich siedet von den isomeren α - μ -Thiazolen diejenige Base höher, welche das höher moleculare Radical in α -Stellung enthält. Es folgt dies aus dem Vergleiche von

1. α -Methyl- μ -Aethylthiazol $\text{C}_4\text{NSH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (\alpha) \\ (\mu) \end{smallmatrix}$ (Siedep. 161°)

mit α -Aethyl- μ -Methylthiazol $\text{C}_3\text{NSH} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (\alpha) \\ (\mu) \end{smallmatrix}$ (Siedep. 169 bis 171° *)

2. α -Methyl- μ -Phenylthiazol $\text{C}_8\text{NSH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (\alpha) \\ (\mu) \end{smallmatrix}$ (Siedep. 279°)

mit α -Phenyl- μ -Methylthiazol $\text{C}_8\text{NSH} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (\alpha) \\ (\mu) \end{smallmatrix}$ (Siedep. 284°).

Ein Vergleich der Thiazole mit den entsprechenden Selenazolen läßt sich allerdings nur in beschränktem Maße durchführen, da man nur aus Selenbenzamid Selenazole erhalten hat. Immerhin zeigen die phenylirten Basen beider Reihen eine große Aehnlichkeit.

α -Methyl- μ -Phenylthiazol und α -Methyl- μ -Phenylselenazol sind beides ölige Flüssigkeiten von angenehmem Fruchtgeruch; ersteres siedet bei 278°, also 5° niedriger als letzteres, welches bei 283° siedet.

α - μ -Diphenylthiazol und α - μ -Diphenylselenazol krystallisiren beide in farblosen Blättchen, lösen sich in Aether und in Alkohol leicht auf, dagegen, als schwache Basen, schwer in Säuren. Sie schmelzen bei 93 resp. 99°.

*) Diese Base wird erst in der folgenden Abhandlung beschrieben werden.

α -Methyl- μ -Phenylthiazolcarbonsäure und die entsprechende *Selenazolcarbonsäure* zeigen ebenfalls sehr große Aehnlichkeit unter einander. Beide sind unlöslich oder schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Basen und Alkalicarbonaten. Sie sind sublimirbar und krystallisiren in Nadeln vom Schmelzpunkt 203° resp. 207° . Aus Metalllösungen fallen beide Säuren gleich gefärbte Salze; in alkoholischer Lösung zeigen sie saure Reaction. Die Aethyläther der Säuren schmelzen bei 43° resp. bei 123 bis 124° .

Aus diesen, allerdings nicht zahlreichen Daten ersieht man ferner, daß die *Selenazole* gegenüber den entsprechenden *Thiazolen* stets etwas höhere Siedepunkte und Schmelzpunkte besitzen.

10) Ueber Trimethylthiazol, Methyläthylthiazol und Thiazolcarbonsäuren;

von T. Roubleff.

Unter den bisher beschriebenen, besonders durch K. Hubacher in größerer Zahl bekannt gewordenen Alkylthiazolen fehlt bisher noch die einfachste, vollständig substituirte Base, das Trimethylthiazol. Dasselbe wird im Folgenden, zugleich mit dem isomeren Methyläthylthiazol vorgeführt. Ersteres entsteht indirect aus chlorirtem Methylacetessigäther, letzteres indirect aus bromirtem Methylacetessigäther und Thiacetamid, und damit wird zugleich die Frage berührt, ob Chlor und Brom, in das Molekül der Acetessigäthers eingeführt, dieselben oder verschiedene Stellen einnehmen. — Auch Carbonsäuren der Thiazolreihe waren bisher nur sehr wenig bekannt, bezw. nur oberflächlich unter-