

kohlige Massen. Da es sich ferner auch, wie bereits erwähnt, nicht reduciren läßt, sondern z. B. mit Zinkstaub und Eisessig einfach das Dioxythiazol regenerirt und mit anderen Reducionsmitteln dieselben Zersetzungsproducte wie jenes liefert, so erweisen diese zahlreich angestellten erfolglosen Versuche wenigstens zur Genüge, dafs — wohl wegen der durch den Sauerstoffreichthum verminderten Stabilität des Thiazolringes — das Dioxythiazol im Gegensatze zu den Monoxythiazolen nicht zu Thiazol reducirt werden kann.

Ferner scheint nach den hier mitgetheilten Thatsachen die *Senfölessigsäure* ganz vorwiegend nicht als echtes Thiazol-derivat, sondern im Sinne ihrer gewöhnlichen Formel als Derivat des Tetrahydrothiazols zu reagiren; sie könnte daher auch bezeichnet werden als *Diketo-Thiazolidin*.

4) Ueber Amidothiazole und Isomere derselben; von V. Traumann.

Wie in einer vorläufigen Mittheilung *) ganz kurz berichtet worden ist, *condensirt sich Thioharnstoff mit α -halogenisirten Ketonen resp. Aldehyden glatt unter Austritt von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Salzsäure zu Amidoderivaten des Thiazols.*

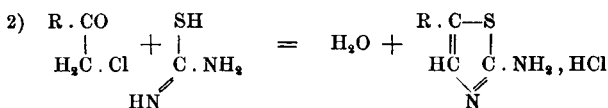
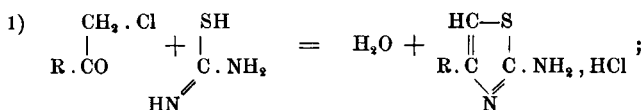
Für dieselben wurde damals auch der Name *Thiazoline* vorgeschlagen. Zufolge des auf Seite 6 dieser Annalen entwickelten Principes der Nomenclatur wird diese Bezeichnung indefs hierdurch zurückgenommen; die obigen Condensationsproducte werden von nun ab entweder nur schlehtin als *Amidothiazole* oder auch als *Thiazylamine* bezeichnet.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 938.

Der Verlauf der Condensation zwischen Thioharnstoff und Körpern mit der Gruppe $-CClH-CO-R$ könnte von vornherein zwei verschiedene Möglichkeiten darbieten. Obwohl der Thioharnstoff jedenfalls im Sinne seiner sogenannten

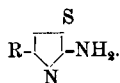
labilen Form $\begin{array}{c} \diagup SH \\ C=NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$ reagiren muß, so könnte doch entweder

das H-Atom des SH oder dasjenige des NH mit dem Chlor des Halogenketons austreten; d. i. die gebildeten alkylierten Basen könnten das Alkyl entweder in der α - oder in der β -Stellung zum Thiazolstickstoff enthalten, wie durch folgende Gleichungen illustriert wird :



Die Reaction verläuft indefs nur im Sinne der ersten Gleichung. Dies wird dadurch bewiesen, daß der bei der Condensation von Chloraceton und Thioharnstoff entstehende Körper identisch ist mit dem von Hantzsch und Weber*) aus Rhodanammonium und Chloraceton erhaltenen α -Methyl- (μ) -Amidothiazol. Denn da hierbei das Rhodanaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SCN$ als Zwischenproduct auftritt, so muß hier das Cl mit dem an S gebundenen Wasserstoff bzw. NH_4 austreten; mit anderen Worten, es entstehen auch nach obiger Synthese aus Chlorketonen alkylierte Amidothiazole von der Form :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3118.



Diese Reaction des Thioharnstoffs gegen Chloraceton ist hiernach vollständig in Uebereinstimmung mit seinem Verhalten gegen Alkylhaloide : wie in letzterem Falle bekanntlich substituirte Harnstoffe von der Form $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ entstehen, welche also das Alkyl am Schwefel tragen, so wird auch hier wohl in der ersten Phase ein analoger *Acetylthioharnstoff* $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ gebildet werden, der sich erst in der zweiten Phase unter Wasseraustritt zum Thiazolderivat condensirt. Schon in Folge dieser Ueberlegung habe ich mich sehr bemüht, dieses erste Zwischenproduct zu isoliren; indefs trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen ohne jeden Erfolg. So leicht und glatt auch die unten eingehender zu besprechende Synthese sich vollzieht, so gelang es doch nie, sie im Stadium dieses Acetylthioharnstoffs aufzuhalten. Beide Componenten wirken, direct zusammengebracht, sehr heftig und stets unter sofortiger Bildung des Amidothiazols ein. In alkoholischer Verdünnung erhält man nach beliebig langem Stehen und freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels die Ausgangskörper unverändert zurück; beim Erwärmen treten sie auch hier sogleich zu Methyl-Thiazylamin zusammen, wie in allen Fällen durch Schmelzpunktbestimmungen und zum Ueberflufs auch noch durch eine Platinbestimmung der in's Platindoppelsalz verwandelten Base festgestellt wurde.

Für das Platindoppelsalz :

	des Methyl-Thiazylamins	des Acetyl-Thioharnstoffs
berechnet	Pt = 30,82 pC.	28,90
gefunden	Pt = 30,68 „	

Diese Ergebnisse stehen direct in Widerspruch mit den Angaben des Herrn Pawlewski*), welcher, fast gleichzeitig

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 402.

die Einwirkung des Thioharnstoffs auf Chloraceton studierend, das Reactionsproduct als einen am Stickstoff substituirten Acetylthioharnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ auffasst und auch auf diese Formeln stimmende Analysen anführt.

In einer Erwiderung auf meine hierdurch veranlafste Publication *), in welcher ich die betreffende Reaction und ihre Producte anders, d. i. in obigem Sinne interpretirt habe, hält Herr Pawlewski **) seine ersten Angaben mit den Worten aufrecht :

„Dafs die ersten Producte der Reaction existiren, habe ich ersichtlich genug bewiesen; die Resultate meiner Arbeit sind ganz verschieden von denen der Herren Hantzsch und Traumann; es ist daher nicht möglich, von einer wesentlich anderen Auffassung zu sprechen.“

Dem gegenüber mufs zur Klarlegung des Sachverhaltes betont werden, dafs erstens für die eben erwähnten Acetylthioharnstoffe eine wesentlich andere Auffassung insofern besteht, als dieselben nach Pawlewski am *Stickstoff*, nach mir am *Schwefel* substituirte wären; zweitens, dafs die oben bewiesene Constitution der Amidothiazole mit Pawlewski's Auffassung nicht vereint werden kann; drittens, dafs, trotz der gegentheiligen Angaben und Analysen des Herrn Pawlewski, mir die Isolirung dieser Zwischenproducte nie gelungen, und daher die Existenz derselben zu bestreiten ist. Beiläufig bemerkt, mufs die Möglichkeit der Bildung von Keton- resp. Aldehydthioharnstoffen auch wegen der folgenden That-sachen bezweifelt werden :

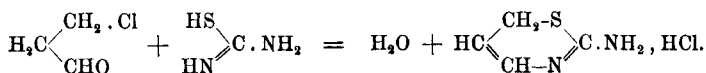
In der Hoffnung, ein dem *Penthiophen* ***) entsprechendes *Penthiazolderivat* zu erhalten, versuchte Roubleff im hie-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 938.

) Daselbst **21, 1266.

***) Daselbst **19**, 3266.

sigen Laboratorium die Condensation zwischen β -Chlorpropionaldehyd und Thioharnstoff, welche etwa folgendermaßen verlaufen sollte :



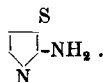
Hierbei trat aber ganz im Gegensatze zu der Leichtigkeit, mit welcher α -Halogenketone oder -aldehyde reagieren, selbst bei Anwendung von Condensationsmitteln, gar keine Reaction ein. Wenn man auch die Nichtbildung des *Penthiazoles* auf die geringe Beständigkeit dieses Kernes zurückführen kann, so sollte sich doch ein substituierter Thioharnstoff sicher ebenso leicht aus β -Chlorpropionaldehyd bilden, wie beispielsweise aus α -Chloracetaldehyd, vorausgesetzt eben, daß nach Pawlewski derartige Körper wirklich existirten.

Es steht somit fest, daß die Bildung von Amidothiazolen, wenn man sie sich auch in zwei Phasen zerlegt denken kann, thatsächlich doch nur unter Verschmelzung derselben verläuft.

Außer dem einfachen Thioharnstoff reagieren auch Mono- und Dialkylharnstoffe mit Halogenketonen, und demgemäß gliedert sich die folgende Untersuchung in drei Abschnitte.

I. Einwirkung von Thioharnstoff auf α -Halogen-Aldehyde resp. -Ketone.

1. μ -Amidothiazol oder Thiazylamin,



Liefse man Monochloracetaldehyd auf Thioharnstoff einwirken, so entstünde die einfachste Base, das *Mesamidothiazol* als salzsaures Salz. An Stelle des schwierig in reinem Zustande zu erhaltenden Chloraldehyds verwendet man indess viel zweckmäßiger Dichloräther, da sich derselbe hier, wie

Die Base ist nur einsäurig; ihre Salze entsprechen der Formel $C_3H_2SN \cdot NH_2$, HX und reagiren neutral.

Das *Chlorhydrat* krystallisirt mit einem Molecul Wasser. 0,642 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 110° 0,073 g Wasser.

Berechnet für ein Mol. H_2O	Gefunden
11,65	11,50.

Weisse seideglänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser.

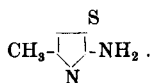
Platindoppelsalz. — Gelbe Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, wasserfrei krystallisirend.

0,3100 g gaben 0,0992 Pt.

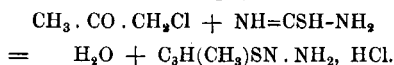
	Berechnet	Gefunden
Pt	32,2	32,23.

Acetylamidothiazol. — 2 g der Base werden mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid erwärmt, hierauf mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit kohlen-saurem Kali neutralisirt, wobei sich der Acetylkörper ausscheidet; durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man ihn in blendend weissen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 203° .

2. α -Methyl- μ -Amidothiazol (*Methylthiazylamin*),



Wird ganz analog aus Thioharnstoff und Chloraceton erhalten, gleichviel ob Wasser zugegen ist oder nicht :



Die Reaction findet in letzterem Fall beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade unter heftigem Aufschäumen statt. Die verflüssigte Masse erstarrt beim Erkalten zu dem Chlorhydrat der Base. Die so entstandene, durch Natron-lauge in Freiheit gesetzte Base ist nach Folgendem identisch

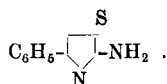
mit dem von Tscherniac und Norton*) aus Rhodan- ammonium und Chloraceton erhaltenen, von Hantzsch und Weber**) als α -Methyl- μ -Amidothiazol erkannten Körper. Die freie Base, ein hellroth gefärbtes Oel, erstarrte nach längerem Stehen unter dem Exsiccator, zerfloß an der Luft aber wieder nach einiger Zeit. Gereinigt zeigte sie den Schmelzpunkt 42° , genau wie α -Methylthiazylamin. Am charakteristischsten für das letztere ist bekanntlich das *Acetyl-derivat*; aus der hier entstandenen Base nach der Vorschrift von Tscherniac und Norton dargestellt, wurde es nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in blendend weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° erhalten, hierin ebenfalls übereinstimmend mit dem Acetylkörper des α -Methyl- μ -Amidothiazols. Auch das charakteristische Verhalten des Acetylkörpers gegen Natronlauge, in welcher er sich momentan auflöst, aber plötzlich wieder als weisse krystallinische Natrium- verbindung ausscheidet, wurde hier beobachtet.

0,1260 g gaben 19,6 cbcm N bei 17° und 722 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_8N_2SO$	Gefunden
N	17,93	17,98.

Hiermit ist die Identität beider Basen und damit auch der Verlauf der Condensation zwischen Thioharnstoff und α -Halogenketonen im Sinne der ersten Gleichung auf Seite 32 dieser Abhandlung bewiesen.

3. α -Phenyl- μ -Amidothiazol (*Phenylthiazylamin*)



Analog wie Chloraceton reagirt Phenacylbromid (Brom- acetophenon) auf Thioharnstoff. Auch hier ist die Reaction

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 345.

) Daselbst **20, 3118.

eine äußerst heftige; die Ausbeute kommt in beiden Fällen der theoretischen nahezu gleich.

Das α -Phenyl- μ s-Amidothiazol krystallisirt aus Aether in großen gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 147°. Es ist schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0,1506 g gaben 22,1 ccm Stickgas bei 18° und 721,4 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₃ N ₂ S	Gefunden
N	15,90	16,03.

Das *Chlorhydrat* bildet weiße Nadeln und ist leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

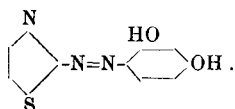
Platindoppelsalz. — Gelbe Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat. — Analog dargestellt wie der Acetylkörper des μ -Amidothiazols. — Seideglänzende weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 208°. Schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser.

Ein *Diphenylthiazylamin* aus Thioharnstoff und Benzoin darzustellen wurde zwar versucht, indess ohne Erfolg.

Thiazol-Azofarbstoffe. — Charakteristisch ist das Verhalten der μ -Amidothiazole zu salpetriger Säure. Diese wirkt wie auf die aromatischen Amine auch hier diazotirend ein. Diese Diazosalze konnten allerdings ihrer Unbeständigkeit wegen bisher noch nicht isolirt werden; ihre Existenz läßt sich indess dadurch nachweisen, daß die betr. „Diazolösung“ mit aromatischen Aminen und Phenolen Amido- resp. Oxy-Azokörper erzeugt. So entsteht z. B. mit Resorcin :

Thiazol-Azo-Resorcin,



Amidothiazol wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, salpetrige Säure unter Eiskühlung eingeleitet und der Ueberschuß

derselben durch Ausblasen entfernt. Der Farbstoff, welcher bei Zusatz dieses Diazochlorids zu einer wässerigen Lösung von Resorcin ausfiel, wurde abfiltrirt, mit Aether und Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0,1349 g gaben 0,2394 CO₂ und 0,0414 H₂O.

0,1136 „ „ 20,4 cbcm N bei 21° und 723,7 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₇ N ₃ SO ₂	Gefunden
C	48,86	48,33
H	3,16	3,41
N	19,00	19,36.

Der Farbstoff bildet braune, kupferartig glänzende Nadeln, ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol, schwer in Aether. In wässrigem Ammoniak löst er sich mit dunkelrother Farbe leicht auf.

Herr Dr. von Gerichten hatte, wie bereits in der vorläufigen Mittheilung erwähnt, die Liebenswürdigkeit, das μ -Amidothiazol auf seine technische Verwerthbarkeit zur Darstellung von Thiazolazofarbstoffen eingehender prüfen zu lassen, und wurden folgende Farbstoffe theils von Hrn. Dr. Ebert in Höchst, theils von mir dargestellt :

Mit *Phenol* ein gelber Farbstoff, der Seide und auch Wolle ziemlich gut färbt, jedoch dem Naphtolgelb des Handels nicht an Färbekraft und Schönheit gleichkommt. Auf Baumwolle geht derselbe nur bei Anwendung von Beizen.

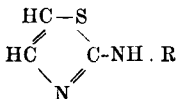
Der oben erwähnte *Resorcinfarbstoff* färbt Seide dunkelgelb, ähnlich wie das Azogelb des Handels, Wolle braun, ohne jedoch die Handelsmarke Echtbraun (gelblich) an Schönheit zu erreichen. Auf Baumwolle geht er direct.

Mit α -*Naphtol* entsteht ein rothbrauner Farbstoff, der auf Seide und Wolle braun aufgefärbt wird und Aehnlichkeit mit dem Echtbraun des Handels zeigt. Weniger schön ist der β -*Naphtol*farbstoff, der Seide hellbraun und Wolle hell rosa färbt.

Der Farbstoff mit β -Naphtholdisulfosäure R ist charakteristischer. Er geht roth auf Seide, ebenso auf Wolle und steht in der Nüance auf letzterer zwischen Ponceau R und Echtbraun. Mit Alaun gebeizte Baumwolle färbt er fleischfarben.

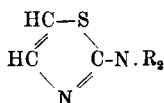
Die Diazotirung der Thiazylamine verläuft indess nicht so leicht und glatt wie die der Aniline. Die Ausbeute an Thiazol-Azofarbstoffen ist daher eine ziemlich geringe; außerdem steht der Farbenton derselben immer hinter denjenigen der entsprechenden Benzolderivate zurück, und auch ihre Verwandtschaft zur Faser ist geringer als die der gewöhnlichen Azofarbstoffe; die Thiazolfarbstoffe werden daher, abgesehen von der immerhin etwas kostspieligen Darstellung der Amidthiazole, in der Technik schwerlich Eingang finden.

Wie bereits oben bemerkt, reagiren mit Halogen-Ketonen ganz ähnlich dem Thioharnstoff auch dessen Monalkylderivate und — auffallender Weise — sogar symmetrisch disubstituirte Thioharnstoffe, welche Thatsache Pawlewski*) bereits am Sulfocarbanilid constatirte und im Sinne der Bildung eines *Diphenylacetonylsulfoharnstoffs* gedeutet hat. In der That, wenn man auch aus den monalkylirten Thioharnstoffen mit Leichtigkeit Monalkylamidthiazole der Formel

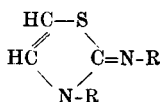


ableiten könnte, so mußte doch die Deutung der Reactionproducte aus symmetrischen Dialkylthioharnstoffen als Thiazol-derivate gewisse Schwierigkeiten bereiten. Es wäre nur möglich, dieselben unter Umlagerung resp. Wanderung eines Alkyles im Molecul des symmetrischen Dialkylthioharnstoffes $\text{CS}(\text{NHR})_2$ auf die Formel eines echten Dialkylamidthiazols :

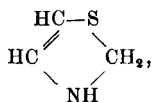
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 401.



zurückzuführen, und es erscheint von vornherein am ungewungensten, diesen Körpern die Formel

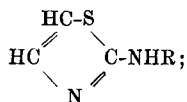


zuzuertheilen. Dieselben wären allerdings hiernach gar nicht eigentliche Derivate des Amidothiazols, sondern des Imidothiazolins d. i. eines Dihydrothiazols

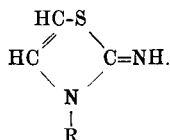


in welchem an Stelle beider Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe Imid eingetreten ist. Allein diese Basen aus Dialkylthioharnstoff erwiesen sich alsbald als identisch mit den durch zweimalige Alkylierung der Amidothiazole erhaltenen „Dialkylamidothiazolen“, was wieder gegen die letztere Annahme zu sprechen schien. Diese scheinbaren Widersprüche lösten sich erst nach Auffindung und Erklärung einer anfangs ebenso überraschenden Thatsache, welche daher zuvor besprochen werden muß. Es existiren nämlich *zwei aus dem Amidothiazol ableitbare isomere monalkylirte Basen der Formel $\text{C}_3\text{H}_3\text{SN}_2.\text{R}$* :

1) *Echte Monalkylamidothiazole*, welche das Alkoholradical (R) am Stickstoff des Amids, also in der Seitenkette enthalten :



2) *Iso-Alkylamidothiazole*, oder besser *Imidoalkylthiazoline*, welche das Alkoholradical am Stickstoff des Thiazolringes, oder richtiger gesagt, des Thiazolinringes enthalten :



Von diesen beiden Isomeren entstehen wie unten gezeigt werden wird :

1) die Alkylamidothiazole durch Einwirkung von Monalkylthioharnstoffen auf α -Chlorketone;

2) die Imidoalkylthiazoline auffallender Weise durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf μ -Amidothiazole. Dieselben sind also irrtümlich bisher als echte Alkylamidothiazole aufgefaßt worden.

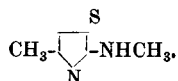
Unter Berücksichtigung dieser vorausgeschickten That-sachen erhält man also durch

II. Einwirkung von Monalkylthioharnstoffen auf Halogenketone : Echte Monalkylamidothiazole

entsprechend der Bildungsgleichung



1) α -Methyl- μ -Methylamidothiazol,

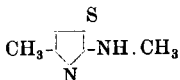


Die Reaction des Methylthioharnstoffs auf Chloraceton ist eine äußerst heftige. Die freie Base wurde aus dem salzsauren Salze, wie früher angegeben, abgeschieden.

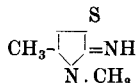
Die anfangs als fast selbstverständlich erachtete Identität derselben mit dem Product der Einwirkung von Jodmethyl auf α -Methylthiazylamin (Rhodanpropimin) *) bestätigte sich nicht; vielmehr sind beide Körper isomer, wie aus Folgendem ersichtlich ist :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3122.

a) Base aus Methylthioharnstoff
und Chloraceton :
 α -Methyl- μ -Methylamidothiazol



b) Base aus α -Methyl-*ms*-Amido-
thiazol und Jodmethyl :
 α -Methyl- μ -Imidomethylthiazolin



Freie Base :

Im Vacuum erstarrendes Oel.
Aeufserst hygroskopisch. Stark al-
kalische Reaction. Schmelzp. 42°.

Im Vacuum erstarrendes Oel.
Sehr hygroskopisch. Stark alka-
lische Reaction. Schmelzp. 47,5°.

Jodwasserstoffsaurer Salz :

Kleine weisse Nadeln aus Alkohol
vom Schmelzp. 136° Ohne Kry-
stallwasser.

Gelbliche Tafeln. Krystallisirt
mit 1 Mol. Wasser und schmilzt
alsdann bei 110°, entwässert aber
erst bei 164°.

Platindoppelsalz :

Orangefarbige Tafeln. Zersetzen
sich bei 167°.

Orangefarbige Tafeln. Zersetzen
sich bei 193°.

Acetylderivat :

Weisse, seideglänzende Nadeln.
Schwer löslich in Wasser, wasser-
frei krystallisirend; Schmelzp. 110°.

0,1186 g gaben 18,7 chem N bei
27° und 715 mm Druck.

Berechnet für Gefunden
 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}$

N 16,47 16,63.

Blendend weisse, seideglänzende
Nadeln, leicht löslich in Wasser,
mit 6 Mol. Wasser krystallisirend
und alsdann vom Schmelzp. 50°.
Verwittert schon nach längerem
Stehen an der Luft, sehr rasch
unter dem Exsiccator zu einem
weissen Pulver vom Schmelzp. 113°.

Die oben bereits angenommene Constitution der beiden
Isomeren ergibt sich zwar nicht mit absoluter Sicherheit,
wohl aber mit grösster Wahrscheinlichkeit aus ihrem ver-
schiedenen Verhalten gegen Salzsäure bei höherer Tem-
peratur.

a) Die Base aus Methylthioharnstoff und Chloraceton, mit
concentrirter Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen, war nach
5 stündigem Erhitzen auf 220° zersetzt. — Der von harzigen
Producten dunkel gefärbte Rohrinhalt wurde nach dem Filtriren
mit Alkali destillirt und das entweichende, ammoniakalisch
riechende Gas von Salzsäure absorbirt. Das aus dieser sauren

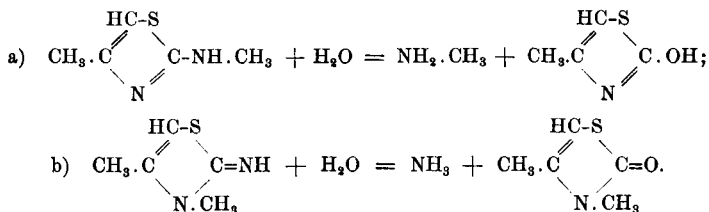
Lösung erhaltene Platindoppelsalz zeigte die charakteristischen sechseitigen Tafeln des *Methylamin*-Platindoppelsalzes von der ersten bis zur letzten fractionirten Krystallisation und wurde durch die Platinbestimmung mit diesem identificirt.

0,0976 g gaben 0,0408 Pt.

	Berechnet für (CH ₃ NHCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt	41,6	41,8.

b) Umgekehrt lieferte die Base aus *α-Methyl-μ-Amidothiazol* und *Jodmethyl*, auf genau dieselbe Weise zersetzt und weiter behandelt, als einziges mit Wasserdampf flüchtiges Alkali *Ammoniak*. Es erschienen ebenfalls in den verschiedenen Krystallisationen des Platinsalzes nur die charakteristischen kleinen Oktaëder des Ammoniumplatinchlorids.

Aus der Bildung von Methylamin aus der Thioharnstoffbase darf so gut wie sicher geschlossen werden, dafs diese das Methyl am Stickstoff des Amids d. i. der Seitenkette enthalte, während das durch Methylierung des Amidothiazols erhaltene Isomere das Methyl nur am Stickstoffe des Thiazolringes tragen kann. Die Zersetzung durch Salzsäure wird sich also nach folgenden Gleichungen vollzogen haben :



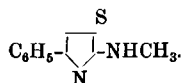
Hiernach müfste allerdings als zweites Spaltungsproduct aus der ersteren Base ein *Oxythiazol* hervorgehen, aus der letzteren ein *N-Methyl-Ketothiazolin* — oder unter Benutzung der Knorr'schen Nomenclatur ein *N-Methylthiazolon*.

Leider ist es bisher nicht gelungen, dieser beiden Körper habhaft zu werden; so sehr auch die Versuchsbedingungen abgeändert wurden, so trat die Spaltung doch stets nur unter

gleichzeitiger Verharzung ein. Wahrscheinlich wird bei der nothwendigerweise anzuwendenden hohen Temperatur der Thiazolring zerstört; es könnten Amidoketone auftreten und diese in die erwähnten Harze verwandelt werden.

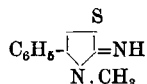
Um nachzuweisen, dafs die bei den methylylirten Thiazolbasen aufgefundenen Isomeren und deren Zersetzungen allgemein auftreten, wurde auch die phenylylirte Reihe in ähnlicher Weise untersucht, zugleich auch in der Hoffnung, dafs hierbei vielleicht die eben erwähnten zweiten Spaltungsproducte leichter nachgewiesen werden könnten.

2) α -Phenyl- μ -Methylamidothiazol,



Die auf bekannte Weise aus Methylthioharnstoff und Phenacylbromid erhaltene Base krystallisirt aus Aether in grossen gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 138°. Sie ist vollständig unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Die Spaltung mittelst Salzsäure, welche ebenfalls unter 220° noch nicht eintrat, ergab auch nur Methylamin; leider aber konnte auch hier nicht das zu erwartende Oxythiazol, welches mit dem von Herrn Arapides beschriebenen Phenyloxythiazol vom Schmelzpunkt 203° identisch sein müfste, gefafst werden.

Das isomere α -Phenyl-N-Methyl- μ -Imidothiazolin,

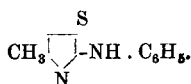


entsteht aus Phenylthiazylamin und Jodmethyl, aber erst beim Erhitzen im Rohr auf 110° und konnte bisher nicht krystallisirt, sondern nur als gelber Syrup erhalten werden. Das salzsaure Salz, weifse Nadeln bildend, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Die Behandlung mit Salzsäure im Rohr bei 240° führte auch hier, wie zu erwarten, nur zu Ammoniak; der Methylstickstoffäther des Phenylthiazolons konnte indefs ebenfalls nicht gefasst werden, da aufser etwas unveränderter Base nur harzige Producte vorhanden waren.

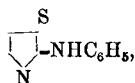
Dafs die Basen aus phenylirten Thioharnstoffen denen aus Methylharnstoff durchaus analog sind, wurde constatirt am Einwirkungsproduct von Phenylthioharnstoff auf Chloraceton.

3) *α-Methyl-μ-Phenylamido-Thiazol (α-Methyl-Thiazyl-Anilin)*,



Phenylthioharnstoff und Chloraceton verbinden sich unter heftiger Reaction mit einander. Die aus dem salzsauren Salze dargestellte, den beiden vorigen isomere Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. Die Spaltung wurde wie oben vorgenommen, fand aber erst über 240° statt. Der filtrirte Rohrinhalt wurde alkalisch gemacht und destillirt. Das in dem wässerigen Destillat bemerkbare Oel gab sich durch Geruch, Isonitril- und Chlorkalkreaction als *Anilin* zu erkennen. Auch hier wird also das Radical des substituirten Harnstoffs als Aminbase abgespalten.

μ-Phenylamido-Thiazol (Thiazyl-Anilin),



auf analoge Weise wie Thiazylamin aus *Phenylthioharnstoff* und *Dichloräther* dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° und ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

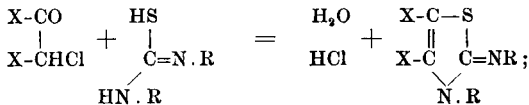
0,1300 g gaben 19,1 cbcm Stickgas bei 16,5° und 735,2 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_9N_2S$	
N	15,9	16,2.

Nach der Auffindung zweier isomerer Monalkylderivate der Amidothiazole und der Erkenntnifs, dafs die durch directe Methylierung erhaltenen Basen gar keine echten alkylirten Amidothiazole, sondern vielmehr alkylirte Imidothiazoline sind, erscheint nunmehr in einem neuen Lichte die

III. Einwirkung von symmetrischen Dialkylthioharnstoffen auf Halogenketone.

Diese Condensation ist jetzt ohne Schwierigkeit, ganz ähnlich der Bildung von Dialkylthiohydantoinen *) aus Chlor-essigsäure und denselben Dialkylthioharnstoffen, folgendermassen zu formuliren :



sie führt also zu *Dialkylimidothiazolinen*.

Ferner erklärt sich hierdurch auch die anfangs sehr auffällige *Identität der Condensationsproducte aus symmetrischen Dialkylthioharnstoffen mit den sogenannten dialkylirten Amidothiazolen*. Wenn ihre durch Jodalkyl entstehenden Monalkylderivate nachgewiesenermassen die Formel :



besitzen, so können durch nochmalige Einführung von Alkyl nur die Basen von obigem Typus entstehen. Dem entsprechend mufs natürlich auch die Bezeichnung und Auffassung dieser von Hantzsch und Weber aufgefundenen sogenannten *Dialkylamidothiazole* corrigirt werden; dieselben sind vielmehr *Dialkylimidothiazoline*.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 595.

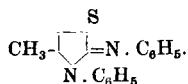
charakterisirt. Das für die Dimethylbase beschriebene *Bromderivat* $C_6H_9N_2SBr$, welches Hantzsch und Weber vermittelst Bromwasser dargestellt haben, wurde zweckmäßiger durch Zusatz der berechneten Menge Brom zur Schwefelkohlenstofflösung der Base unter Eiskühlung erhalten. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, von den ungelösten Harzen abfiltrirt, Natronlauge zugesetzt und mit Aether extrahirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich das reine Bromderivat, wie Hantzsch und Weber, in Form glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 114° . Nur bei dem *jodwasserstoffsäuren Salze* zeigte sich ein kleiner Unterschied, indem das Salz der Base aus Dimethylthioharnstoff kein Krystallwasser beim Umkrystallisiren aus Alkohol enthielt und bei 164° schmilzt, während nach Hantzsch und Weber das Salz der durch zweimalige Methylierung erhaltenen Base entwässert bei 155° schmelzen soll. Als indeß zum Vergleich das Jodid durch zweimalige Methylierung des Methylthiazolins dargestellt wurde, konnte es ebenfalls durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren auf den Schmelzpunkt 164° gebracht werden.

Dasselbe Dimethylimidothiazolin entstand natürlich auch, wie zur Vervollständigung noch constatirt wurde, als die Monomethylbase aus α -Methyl- μ -Amidothiazol mit Jodmethyl nochmals methyirt wurde.

Ein dem Bittermandelölgrün resp. Thiophengrün entsprechendes *Thiazolgrün* läßt sich aus der Dimethylbase nicht erhalten, was nunmehr, wo die vermeintliche Analogie dieser Base mit dem Dimethylanilin verschwunden ist, nicht Wunder nehmen kann. Ueberhaupt scheinen Trithiazylmethanfarbstoffe nicht zu existiren, wahrscheinlich defshalb, weil die *Parastellung* in den Azolen überhaupt fehlt. So liefert auch die gemeinsame Oxydation von Thiazylaminen und Methyl-

thiazylamin mit Quecksilberchlorid u. s. w. keine Spur von Farbstoffen.

2) *Diphenyl-Imido-Methylthiazolin*,



Dieser Constitution entspricht also, nach dem Vorausgehenden, die aus *Diphenylthioharnstoff* und *Chloraceton* entstehende und hierbei als salzsaures Salz auftretende Base; sie ist nicht, wie Pawlewski *) angiebt und sogar durch Analysen belegen will, der 1 Mol. Wasser mehr enthaltende Acetyldiphenylsulfharnstoff $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Die Base krystallisirt aus siedendem Alkohol in gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt $138,5^{\circ}$, ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

0,1350 g gaben 0,3551 CO_2 und 0,067 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}$	
C	72,1	67,60	71,69
H	5,26	5,63	5,48.

Entsprechend der Existenz der beiden isomeren monalkylirten Basen, der Amidoalkylthiazole und der Imidoalkylthiazoline, sollten eigentlich auch die dialkylirten Basen in zwei isomeren Reihen auftreten: aufser den bisher besprochenen Dialkyl-Imidothiazolinen sollten noch *echte Dialkylamidothiazole*:

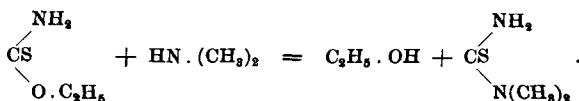


existiren. Dieselben hätten auf verschiedene Weise entstehen können, und ist ihre Darstellung auch verschiedentlich versucht worden, aber hartnäckig misslungen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 404.

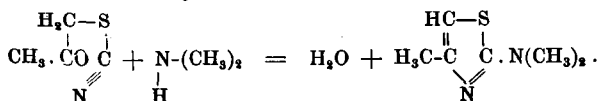
Am einfachsten sollten sie aus den unsymmetrischen Dialkylthioharnstoffen $\begin{matrix} \diagup \text{NR}_2 \\ \text{CS} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ erzeugt werden. Allein derartige

Körper sind bisher bekanntlich noch nicht dargestellt worden, und, gleich vielen früheren Versuchen zur Synthese derselben*), waren auch meine Bemühungen in dieser Hinsicht vergebliche. So z. B. sollte Xanthogenamid durch Dimethylamin folgendermassen verändert werden :



Allein statt des erwarteten Thioharnstoffs war, unter gleichzeitiger Bildung von Mercaptan, nur gewöhnlicher unsymmetrischer Harnstoff entstanden.

Sodann hätten sich aus Rhodanaceton und secundären Basen echte Dialkylamidothiazole bilden sollen; denn wenn z. B. aus Rhodanaceton und Ammoniak Methylthiazylamin hervorgeht, so sollte Dimethylamin dessen echtes Dialkylderivat liefern :



Trotz aller Vorsicht erhielt ich jedoch auch bei diesen Versuchen fast nur harzige Producte und nur in Spuren eine krystallinische Base, ebenfalls mit grosser Neigung zu Schmierbildung.

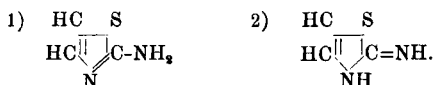
Die Bildung echter Dialkylamidothiazole erfolgt demnach, gleich der der unsymmetrischen Dialkylthioharnstoffe, wenn überhaupt, nur äusserst schwierig, und es ist nunmehr auch erklärlich, warum Hantzsch und Weber**) bei der Einwirkung der secundären Base Monomethylanilin auf Rhodan-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 340.

) Daselbst **21, 3130.

aceton nicht den gewünschten Erfolg erzielen. Freilich vermag man einen wirklichen Grund für diese negativen Ergebnisse zur Zeit absolut nicht anzugeben.

Zum Schlusse mag noch darauf aufmerksam gemacht werden, dafs die der Einfachheit halber als μ -Amidothiazole bezeichneten Körper ein neues ausgezeichnetes Beispiel von *Tautomerie* liefern; d. i. sie reagiren im Sinne zweier, durch verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome sich unterscheidenden Formeln :



Als erste primäre Aminbasen im Sinne der ersten Formel lassen sie sich, gleich dem Anilin, diazotiren, — was durch die Bildung von Thiazolfarbstoffen dargethan worden ist und auch durch die Ueberführung in freie Thiazole durch Herrn Dr. Popp später bewiesen werden wird.

Umgekehrt verhalten sie sich bei der Einführung von Alkoholradicalen im Sinne der zweiten Formel; sowohl die so erhaltenen Monalkyl- wie die Dialkylderivate leiten sich von dieser letzteren ab.

Eine gewisse Parallele dieser immerhin auffallenden Thatsache findet sich in dem Verhalten der ähnlich constituirten α -Oxyppyridine, welche, gegenüber Alkyljodiden bekanntlich vorwiegend als Pyridone reagiren, d. i. das eingeführte Alkoholradical ebenfalls an den Stickstoff des Ringes und nicht an die Seitenkette binden.

Während der Ausführung dieser Arbeit stand mir Herr Prof. Dr. A. Hantzsch mit Rath und That in liebenswürdigster Weise zur Seite, wofür ich ihm an dieser Stelle herzlichen Dank sage.

Zürich, im August 1888.