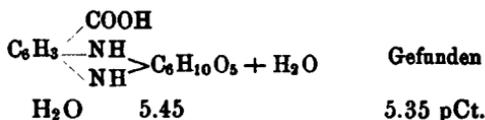


Berechnet nach der Formel:



Gefunden

5.35 pCt.

In einer späteren Mittheilung hoffen wir Einiges über die Einwirkung von Zuckerarten auf aromatische Triamidverbindungen berichten zu können.

### 688. A. Hantzsch und J. H. Weber: Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe).

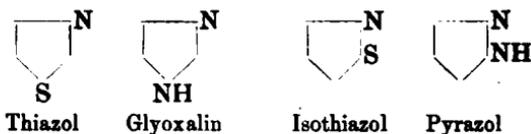
(Eingegangen am 18. November.)

Unter Thiazolen verstehen wir diejenigen Stickstoff und Schwefel in ringförmiger Bindung mit Kohlenstoff enthaltenden Substanzen von der Formel  $(\text{CH})_3\text{NS}$ , welche sich zum Pyridin verhalten, wie das Thiophen zum Benzol.

Thiazole werden voraussichtlich in zwei Isomeren existiren:

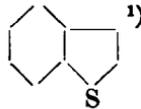


von welchen das erstere, aus sogleich ersichtlichen Gründen schlechthin Thiazol genannt, auch als Verwandtes des Glyoxalins, das zweite, eventuell als Isothiazol zu bezeichnende, als solches des Pyrazols erscheint:



Von diesen einfachen Thiazolen ist vorläufig noch keines im freien Zustande bekannt; dagegen ist, worauf A. W. Hofmann vor kurzem selbst aufmerksam gemacht hat, das von ihm vor geraumer

Zeit beschriebene »Methenylamidophenylmercaptan« der dem Chinolin entsprechende Schwefelkörper



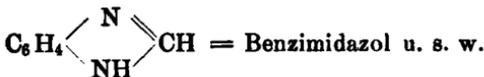
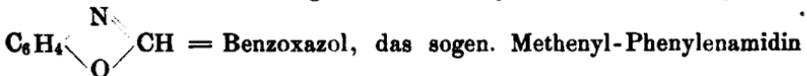
vielleicht dürfte dieses »Thiazol der Naphtalinreihe« nach dem anlässlich der Nomenclatur complicirter Furfuranderivate gemachten Vorschläge<sup>2)</sup> auch als »Benzothiazol« bezeichnet werden.

Lässt man sich von ähnlichen Betrachtungen noch etwas weiter leiten, so erscheinen gewisse Condensationsproducte der *o*-Amidophenole und die aus *o*-Diaminen hervorgehenden, glyoxalinartigen »Anhydrobasen« als ganz entsprechende Derivate von Körpern, welche mit dem oben erwähnten Thiazol eine der benzolähnlichen Trias (Thiophen, Pyrrol, Furfuran) parallele pyridinähnliche Reihe bilden; eine Beziehung, welche man durch die Bezeichnungen und Formeln



zum Ausdruck bringen könnte.

Hiernach wäre das sogenannte Methenyl- oder Carbamidophenol,



Endlich sei noch ein Vorschlag zur Benennung einer besonders ausgezeichneten Reihe von Substitutionsproducten aller derartigen Substanzen gemacht. Ein Ueberblick über diese Derivate zeigt einmal, dass dieselben ganz vorwiegend das zwischen den beiden fremdartigen Atomen eingeschlossene Kohlenstoffatom betreffen, also der Formel

—N<sub>2</sub>—  
—(S, NH, O)— CX entsprechen. Man gedenke der homologen Condensationsproducte, welche aus *o*-Amidophenolen, Thioamidophenolen, Diaminen und den Homologen der Ameisensäure gebildet werden, ferner des »Oxy- und Amido-Carbamidophenols« (sogen. Phenylen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2262; vergl. auch P. Jacobson, diese Berichte XX, 1895 u. a. O.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1302.

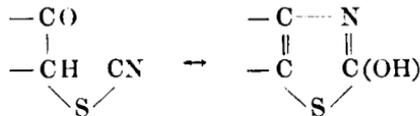
harnstoffs) u. s. w. Zweitens lehren zahlreiche Reactionen derselben, besonders die von A. W. Hofmann in scharfsinnigster Weise verfolgten Umwandlungen des sogenannten Oxyphenylsenföls



betr. Kohlenstoffatome eingetretenen Gruppen. In Anbetracht dessen dürfte man vielleicht für diese häufigst beobachteten reactionsfähigsten Substitutionsproducte die Bezeichnung der Mesoderivate (mit der Abkürzung *ms*) einführen.

Hiernach wäre also z. B. das Phenylenäthénylamidin = *ms*-Methyl-Benzimidazol, der sogen. Phenylharnstoff = *ms*-Amido-Benzoxazol, das Oxyphenylsenföls = *ms*-Oxy-Benzothiazol, das sogenannte Oxalylamidophenylmercaptan = *ms*-Bis-Benzothiazol u. s. w.

Auch die hier zu behandelnden Thiazolderivate leiten sich von dem der ersten Formel entsprechenden Stammkörper ab und gehören ebenfalls der Meso-Reihe an. Zum Theil sind dieselben schon seit geraumer Zeit bekannt und nur ihrer Constitution nach nicht richtig erkannt worden; es sind nämlich, wie es scheint, alle sogen. Rhodanverbindungen ketonartiger (und jedesfalls auch aldehydartiger) Körper mit der  $\alpha$ -Stellung des Sufocyans zum Carbonyl in ihrer beständigen Form vielmehr Thiazolderivate, und speciell Meso-Oxythiazolderivate; es tritt nämlich unter vorläufiger Auslassung der, später zu behandelnden Zwischenstadien folgende Atomverschiebung ein, welche die Rhodanverbindung in ein Oxythiazol verwandelt:



Wir beginnen mit der Besprechung derjenigen Substanz, welche zunächst unser Interesse geweckt und uns indirect zur Auffindung obiger Thatsache geführt hat.

Bereits vor einigen Jahren haben Tscherniac und Norton unter dem Namen »Rhodanpropimin« eine eigenthümliche Base von der Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$  beschrieben<sup>2)</sup>. Nach den genannten Autoren bildet sich durch Einwirkung von Rhodanammonium auf Chloraceton zunächst »Rhodanaceton«,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$ , und aus letzterem durch ein zweites Molekül des Ammonrhodanids das Sulfocyanat der betreffenden Base. Dieses »Rhodanpropimin« soll durch Eintritt von Imid an Stelle des Carbonylsauerstoffs aus dem Rhodanaceton ent-

1) Diese Berichte XIII, 8 und 1223.

2) Diese Berichte XVI, 345.

standen sein, mithin folgende Formel besitzen:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CNH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$ . Diese Base schien uns schon mit Rücksicht auf ihre physikalischen Eigenschaften einer näheren Untersuchung werth zu sein. Die im reinen Zustande geruchlose, nicht ganz unzersetzt siedende, in Wasser äusserst lösliche und stark alkalisch reagirende Substanz erinnert auch nicht entfernt an die Thiocyanssäureäther oder an die Senföle, und vermutheten wir daher anfangs, dass sie sich als ein Diamidothiophen,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ , zu erkennen geben würde, was zum Studium derselben besonders anregen musste. Allein wie wir die obige Formel von Tscherniac und Norton durch den Nachweis des Vorhandenseins einer Amidgruppe als irrig erweisen konnten, so hat uns der Nachweis nur einer einzigen Amidgruppe ebenso von der Unrichtigkeit unserer Vermuthung überzeugt, dagegen in Uebereinstimmung mit ihrer Bildung und ihrem ganzen sonstigen Verhalten ihre Natur als Amidderivat des Methylthiazols erkennen lassen.

Das sogenannte Rhodanpropimin ist also vielmehr



Für die Erkenntniss, dass in dieser Base ein primäres Amin vorliegt, versagen allerdings die beiden Hofmann'schen Reactionen, welche bekanntlich ebenso sehr wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit als wegen ihrer Schärfe als empfindlichste Indicatoren in diesem Sinne benutzt werden: Carbylamin- und Senföprobe thuen gegenüber dem »Rhodanpropimin« nicht ihre Schuldigkeit, und es haben sich Tscherniac und Norton wohl hauptsächlich hierdurch bestimmen lassen, sie nicht für eine Amidobase anzuerkennen. Andererseits hat uns auch die salpetrige Säure weder das nach obiger Formel zu erwartende Oxyproduct, noch das nach der Tscherniac'schen Formel zu erwartende Nitrosoderivat, sondern trotz aller Vorsichtsmassregeln nur unerquickliche Harze geliefert. Allein durch das sogleich zu besprechende Verhalten der Base gegen Jodmethyl wurde zunächst die Anwesenheit zweier, und nur zweier an Stickstoff gebundener Wasserstoffatome nachgewiesen, und damit ihre Auffassung als »Rhodanpropimin« widerlegt; weiterhin wurde durch das Verhalten der Acetyl-derivate von den beiden möglichen Formeln  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{NH}_2)_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NS} \cdot \text{NH}_2$  die erstere mindestens sehr unwahrscheinlich gemacht, und schliesslich durch das Studium des die Base erzeugenden sogenannten »Rhodanacetons«, welches gar nicht mehr diesen Namen verdient, obige Formel sicher bewiesen.

### Das Verhalten der Base $C_4H_6N_2S$ gegenüber Jodmethyl

ist theilweise bereits von deren Entdeckern untersucht worden, welche das primäre Einwirkungsproduct als braune Flitter vom Schmelzpunkt  $159.5^{\circ}$  beschreiben. Das letztere ist nun allerdings das vorwiegende, nicht aber das einzige Product der heftigen Reaction gleicher Moleküle des Methyljodids und der genau nach Vorschrift aus dem Sulfo-cyanat dargestellten und destillirten Base. Dieselbe verhält sich vielmehr ähnlich den meisten, noch Ammoniakwasserstoffatome enthaltenden Basen; sie liefert zugleich in geringer Menge ein dimethylirtes Jodid, und zwar nicht das weiterhin zu erwartende normale Ammoniumjodid, wohl aber ein anderes, sehr schwer lösliches Salz von complicirterer Zusammensetzung, aber ebenfalls vom Charakter der quaternären Jodide, auf welches wir später zurückkommen werden. — In allen Fällen sind die anschliessend besprochenen Jodide durch Umkrystallisiren sorgfältig zu reinigen, bis ihr Schmelzpunkt constant bleibt. Wir erhielten so, wie schon erwähnt, als Hauptproduct das

Jodwasserstoffsäure Methylamido-Methylthiazol,

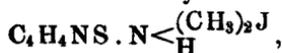


wie wir dasselbe unter Vorausbenutzung unserer Resultate schon jetzt bezeichnen und formuliren, in schönen, kaum gefärbten Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Dieselben schmolzen lufttrocken, rasch erhitzt, bei  $110^{\circ}$ , über Schwefelsäure und durch nachheriges Erhitzen auf  $100$  bis  $110^{\circ}$  entwässert bei  $164^{\circ}$ .

Ber. für $C_5H_9N_2SJ + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 6.6	6.7 pCt.

Das freie Methylamido-Methylthiazol erhält man aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren vollständig gereinigten Salze durch Zersetzen mit concentrirtem Kali und wiederholtes Ausschütteln mit Aether als weisse, überaus zerfliessliche, in Aether nicht sehr leicht lösliche, strahlig krystallinische Masse von stark alkalischer Reaction. Auf dieselbe wirkt Jodmethyl, in geringem Ueberschusse angewandt, noch heftiger als auf die ursprüngliche Base ein. Nachdem die Reaction durch Erwärmen zu Ende geführt worden war, erhielt man aus der in warmem Wasser gelösten Masse zuerst ein sehr schwer lösliches, unten zu besprechendes »abnormes« Ammoniumjodid, sodann Krystalle des soeben erwähnten Jodids der monomethylirten Base, und erst aus den leichtest löslichen Partien, denen vordem noch Aether eine ziemliche Menge unangegriffener Base entzogen hatte, das erwartete Hauptproduct.

## Jodwasserstoffsäures Dimethylamido-Methylthiazol,

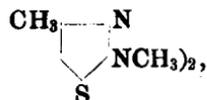


stellt nach mehrmaligem sorgfältigem Umkrystallisiren aus Wasser grosse, durchsichtige Tafeln dar, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol minder löslich sind.

Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, schmilzt als solches bei 54°; nach dem vorsichtigen Entwässern bis schliesslich auf 110° aber bei 155°.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SJ} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ 6.2	6.0 pCt.
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SJ}$	Gefunden
C 26.7	26.0 pCt.
H 4.1	4.8 »
J 47.0	47.3 »

## Das freie Dimethylamido-Methylthiazol,



gleich der monomethylirten Base dargestellt, wird aus unreinerem Salze als undeutlich krystallinische, bräunliche Masse gewonnen; die sich auffallender Weise in Wasser schwieriger als erstere löst und daraus bei genügender Concentration in weissen Nadeln krystallisirt, die auch aus dem reinen Jodhydrat direct erhalten werden. Die dimethylirte Base ist luftbeständig, leichter in Alkohol, als in Aether und Wasser löslich, besitzt einen eigenthümlichen, von dem der beiden anderen Basen deutlich verschiedenen Geruch, schmilzt bei 96° und fällt nicht nur sämmtliche Schwermetalle, sondern auch Magnesiumsalze.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
C 50.7	50.6 pCt.
H 7.0	7.0 »

Gegenüber nochmaliger Einwirkung von Jodmethyl verhält sie sich ziemlich indifferent, so dass sie weder bei blossem Zusatz noch beim Erwärmen mit demselben, sondern erst nach mehrstündiger Digestion im Einschmelzrohr bei 100° in das Additionsproduct übergeht. Man erhält so eine durch braune Schmiere etwas verunreinigte krystallinische Masse, welche, mit alkoholhaltigem Aether gewaschen, in wenig Alkohol gelöst und durch trockenen Aether gefällt, als eine Ammoniumverbindung erkannt wurde, und zwar als Trimethylamido-Methylthiazoliumjodid,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ . Die in reinem Zustande blendend weissen Nadeln sind nicht nur in Wasser, sondern

auch in Alkohol äusserst leicht löslich und schmelzen, über Schwefelsäure getrocknet, bei 85°.

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> SJ	Gefunden
J 44.7	44.1 pCt.

Das Verhalten derselben gegen Kali widerspricht allerdings auf den ersten Blick scheinbar dem einer Ammoniumbase. Die wässrige Lösung scheidet nämlich hierbei nicht das unzersetzte Jodid, sondern ein bald erstarrendes, in Aether lösliches Oel ab. Dasselbe erweist sich durch Aussehen und Schmelzpunkt als regenerirtes Dimethylproduct; somit wird hiernach das Ammonjodid durch Kali zersetzt, und das Hydrat, ähnlich wie Tetramethylumhydrat beim Erhitzen, schon spontan gespalten in Methylalkohol und die tertiäre Base:



Jedenfalls ist aber trotz dieses eigenartigen Verhaltens das Salz dasjenige einer quaternären Base, insofern auch die Rückbildung der ursprünglichen Dimethylbase beweist, dass noch mehr Methylgruppen durch das Jodmethyl-Verfahren nicht eingeführt werden können.

Die ursprüngliche Base C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S enthält also zwei Ammoniakwasserstoff-Atome.

Zu der gleichen, und sogar einer noch etwas specielleren Erkenntniss gelangt man durch das Studium der

#### Acetylderivate der Amido-Methylthiazole.

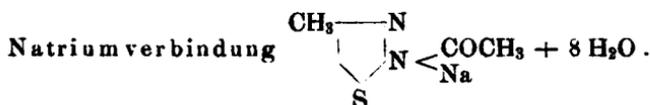
Dass die ursprüngliche Base sich acetyliren lässt, haben bereits Tscherniac und Norton festgestellt. Indess lässt sich auch auf dieselbe Weise ein Acetylderivat der monomethylirten Base, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NS · N <  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{matrix}$  CH<sub>3</sub>, darstellen, dessen Bildung aus einem »Methyl-Rhodanpropimin« CH<sub>3</sub> · C(NCH<sub>3</sub>) · CH<sub>2</sub> · SCN nicht erklärt werden könnte. Das Gemisch gleicher Gewichtsmengen von Essigsäureanhydrid und der Base erwärmt sich sehr stark; nach kurz anhaltendem Sieden wird die beim Erkalten erstarrte Masse am Thonteller abgesogen. Mit wenig Wasser übergossen, quillt dieselbe unter Bindung von 6 Mol. Wasser stark auf, um sich in mehr Wasser leicht zu lösen und daraus in blendend weissen Nadeln zu krystallisiren, die bereits an der Luft ziemlich rasch, über Schwefelsäure rapid zu dem weissen Pulver des wasserfreien Productes verwittern, welches erst bei 113° schmilzt, während der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Körpers schon bei 50° liegt. Der für 6 Mol. berechnete Wassergehalt beträgt 38.8 pCt.; gefunden wurden als Verlust der sofort nach dem Abpressen gewogenen Substanz über Schwefelsäure 38.5 pCt. Die Verbrennung ergab,

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub> S	Gefunden
C 49.4	48.9 pCt.
H 5.9	5.5 »

Dagegen darf das Dimethylamidomethylthiazol keine Acetylverbindung mehr geben, und es verhält sich in der That gegen Essigsäureanhydrid als tertiäre Base. Es löst sich in demselben ohne die geringste, durch ein eingesenktes Thermometer zu beobachtende Temperaturerhöhung auf, und wird nach dem Sieden aus der [mit Soda übersättigten wässrigen Lösung unverändert zurückgewonnen.

Sprechen diese Thatsachen nur im Allgemeinen für das Vorhandensein zweier an Stickstoff gebundener Wasserstoffatome, so giebt sich die Anwesenheit eines Amids zu erkennen durch das Verhalten der Acetylderivate gegen Alkalien.

Es bildet nämlich der Acetylkörper der ursprünglichen Base, welchen Tscherniac und Norton bereits beschrieben haben, mit den Alkalihydraten Salze, was sich wohl, besonders im Hinblick auf das ähnliche Verhalten des Acetanilids gegen Natrium, auf die Existenz der Gruppe  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{COCH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  zurückführen lässt. Wie diese letztere durch ihre Verbindung mit Phenyl den Charakter einer, freilich sehr schwachen, Säure annimmt, so wird bei demselben Complexe durch die Nähe eines Schwefelatomes diese Eigenschaft noch stärker hervortreten. In der That sind diese Salze des acetylrirten Amidothiazoles im Gegensatze zum Natracetanilid in wässriger Lösung beständig. Auch hier ist am charakteristischsten die



Wird das mit Wasser befeuchtete Acetylderivat mit wenig concentrirter Natronlauge übergossen, so verwandeln sich die glänzenden Nadeln desselben unter Erwärmung in einen weissen Brei, welcher, in wenig warmem Wasser gelöst, daraus in perlmutterglänzenden Lamellen von stark alkalischer Reaction krystallisirt. Während die Natriumbestimmung des bei  $75^\circ$  in seinem Krystallwasser schmelzenden Salzes auf obige Formel führte:

Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NaN}_2\text{SO} + 8\text{H}_2\text{O}$

Na 7.1

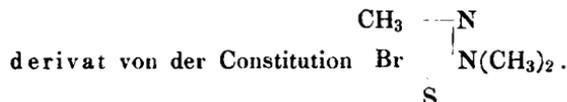
Gefunden

6.9 pCt.

liess sich der Wassergehalt dagegen direct nicht ermitteln. Ueber Schwefelsäure verliert die lufttrockene Substanz fast 38 pCt., was auf den zu ca. 39 pCt. berechneten Verlust von 7. Molekülen Wasser hindeutet; beim Erwärmen auf  $100^\circ$  nimmt dagegen das Gewicht so stark und andauernd ab, dass hierdurch eine Verflüchtigung resp. Zersetzung angezeigt wird.

Wird das säureähnliche Verhalten dieses Acetylderivates der ursprünglichen Base durch die Annahme einer Amidogruppe in derselben erklärt, so ist in Uebereinstimmung hiermit das Verhalten des oben beschriebenen Acetylkörpers der monomethylirten Base. Derselbe schmilzt nur beim Erwärmen mit Natronlauge, ohne angegriffen zu werden, hat also die Fähigkeit der Salzbildung eingebüsst.

Wie nach alledem mit dem Nachweise des Amids die Auffassung der Base  $C_4H_6N_2S$  als Imido-Rhodanaceton unhaltbar ist, so erblicken wir auch in dem Verhalten des Dimethylamidomethylthiazols gegen Brom eine weitere Stütze für die Existenz des Thiazolringes in den behandelten Körpern. Es tritt nämlich in das Dimethylderivat mit Leichtigkeit ein und nur ein Atom Brom ein, was man ungezwungen dadurch erklären kann, dass nur noch ein ersetzbares Wasserstoffatom, das des Thiazolringes, vorhanden sei, dass also dieses durch Brom vertreten werde. Es ist hiernach dieses Monobrom-

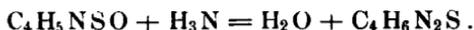


Zu seiner Darstellung bedarf es einiger Vorsicht. Die wässrige Lösung der Dimethylbase wird mit Bromwasser so lange unter fortwährendem Schütteln versetzt, bis die bei jedesmaligem Zusatze entstehende Trübung nicht mehr verschwindet, hierauf filtrirt und alkalisch gemacht. Der Rückstand des ätherischen Extractes wird aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so die reine Substanz in Form glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt  $114^{\circ}$  erhalten, die kaum etwas hyroskopisch, aber in Wasser sehr wenig löslich sind.

Ber. für $C_6H_9BrN_2S$	Gefunden
Br 36.1	35.7 pCt.

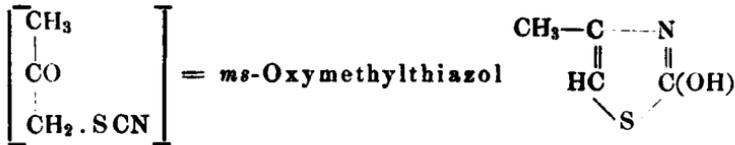
Die monomethylirte und die ursprüngliche Base werden von Brom sehr leicht unter Schmierbildung vollständig zerstört; jedenfalls unter vorheriger Substitution der Amidwasserstoffatome.

Ist nach alledem die ursprüngliche Base ein amidirtes Thiazol, so musste sich das Interesse naturgemäss auf deren Muttersubstanz, das sogenannte Rhodanaceton, lenken, welches durch Ammoniak so leicht in dieselbe übergeht:



Auch hier fanden wir die nunmehr nabeliegende Vermuthung bestätigt, dass das allerdings jedenfalls zuerst gebildete Rhodanderivat während der zu seiner Reinigung nöthigen Operationen sich in die isomere Thiazolverbindung umlagert, welche allein isolirbar zu sein scheint.

Es ist also vielmehr das sogenannte »Rhodanaceton«



und der durch obige Gleichung wiedergegebene Uebergang in Rhodanpropimin = *ms*-Amidomethylthiazol vollzieht sich nicht durch einen Austausch von Carbonylsauerstoff gegen Imid, sondern von Hydroxyl gegen Amid.

Auch das sogenannte Rhodanaceton ist bereits von Tscherniac und Hellon durch Einwirkung von Rhodanbaryum auf Chloraceton, jedoch nur in Form eines auch nach längerem Verweilen im Vacuum nicht erstarrenden Oeles erhalten worden<sup>1)</sup>. Dagegen kann man durch geringe Modificationen des daselbst angegebenen Verfahrens das Product krystallisirt und vollständig rein gewinnen.

Das bei der Reaction äquivalenter Mengen von Rhodanbaryum und Chloraceton in alkoholischer Lösung anfangs massenhaft ausfallende Chlorbaryum wird abfiltrirt und die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum eingedampft, wobei das noch auskrystallisirende Baryumsalz von Zeit zu Zeit entfernt wird, bis die Mutterlauge zu einem braunschwarzen Oele eintrocknet. Alsdann fügt man unter Schütteln so lange Wasser zu, bis ersteres unter Zurücklassung eines compacten, schwarzen Harzes in Lösung geht, versetzt das fast farblose Filtrat zum Zwecke des Aussalzens mit entwässerter Soda und schüttelt wiederholt mit viel Aether aus. Die vereinigten ätherischen Extracte hinterlassen nach dem Trocknen über Chlorcalcium einen krystallinischen Rückstand, der von etwas anhaftender Schmiere durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser befreit wird. Man erhält so weisse Nadelchen vom Schmelzpunkte 98°, deren Analyse genau auf die Zusammensetzung des Rhodanacetons stimmt:

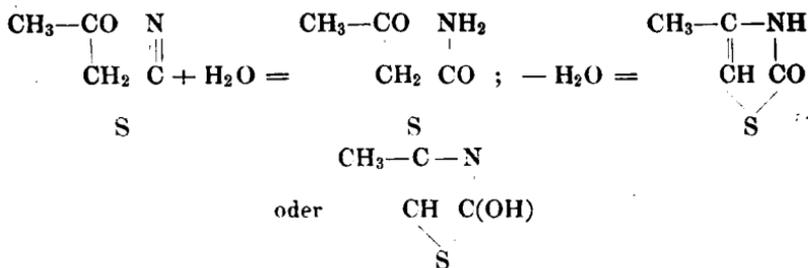
Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ONS		Gefunden	
		I.	II.
C	41.7	41.5	— pCt.
H	4.4	5.0	— »
S	27.9	—	28.0 »

Diese Lösung zeigt bei näherer Untersuchung indess einen von dem der Ketone und Rhodanverbindungen ebenso verschiedenen, als dem des Phenols, bezw.  $\alpha$ -Oxypyridins ähnlichen Charakter. Sie ist nicht nur in Alkohol und Aether, sondern auch in Wasser ziemlich leicht löslich, reagirt neutral, ist geruchlos und mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, bleibt im unreinen Zustande, gleich dem rohen Phenol,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 349.

lange flüssig und färbt sich alsdann auch wie dieses an der Luft roth bis braun. Insbesondere fehlen dem Körper die wesentlichen Eigenschaften der Ketone vollständig; die gesättigte wässrige Lösung der reinen Krystalle bleibt vollkommen klar auf Zusatz einer Lösung von Phenylhydrazinacetat, welche mit Spuren von Chloraceton sofort eine deutliche Fällung erzeugt; ebenso lässt sich nach der Berührung mit salzsaurem oder freiem Hydroxylamin unter keinen Bedingungen durch Aether eine stickstoffhaltige Substanz ausziehen; endlich konnten wir auch nicht die in citirter Arbeit enthaltene Beobachtung bestätigen, dass sich Sulfoeyanaceton schnell und unter Erwärmung in Natriumbisulfid löse und erst durch die gewöhnlichen Mittel wieder abgeschieden werde. Die Krystalle lösen sich vielleicht in der Salzlösung ein wenig rascher auf, als in reinem Wasser; keinesfalls aber wird eine Bisulfidverbindung erzeugt, denn auch dieser Lösung entzieht Aether das unveränderte Product, während die in derselben etwa ausgeschiedenen Krystalle frei von jeder organischen Substanz sind.

Hiernach stellen die Krystalle keinesfalls das »Rhodanaceton« dar; sie enthalten vielmehr zufolge ihrer Reaction gegenüber Phosphorperchlorid den Sauerstoff in Form von Hydroxyl, sind daher *ms*-Oxy-Methylthiazol, und entsprechen vollständig dem »Oxyphenyls-enfölk« als *ms*-Oxy-Benzothiazol. Dieser Umlagerung wird eine Verwandlung des Sulfoeyans  $\text{—S—C—N}$  durch Aufnahme von Wasser in die Gruppe  $\text{—S—CO—NH}_2$  vorausgegangen sein; erst dann wird sich, wiederum unter Abscheidung von Wasser, der Ring zwischen dem Kohlenstoffatom des Carbonyls und dem Stickstoff des Amids geschlossen haben:

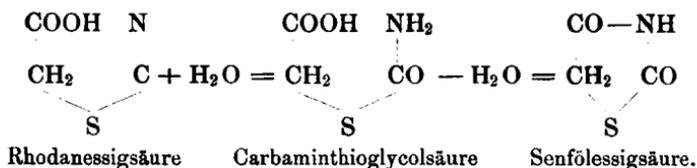


Die beiden letzten Formeln entsprechen natürlich, gleich denjenigen der Oxypyridine und in letzter Instanz der beiden Cyansäuren, den — vielleicht nachzuweisenden — desmotropischen Zuständen eines und desselben (tautomeren) Körpers.

Dass sich die obige und alle ähnlichen Verbindungen als Hydroxylderivate verhalten, dafür wird in einer späteren Mittheilung Hr. Arapides den stricten Beweis, besonders an dem analogen »Phenylxythiazol« erbringen; hierbei wird derselbe ferner die interessante Thatsache constatiren, dass für diese phenylirten Körper die

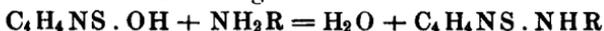
beiden, den obigen Formeln entsprechenden Isomeren existiren: dass nämlich das zuerst entstehende und schon von Dyckerhoff beschriebene<sup>1)</sup> »Acetophenonsulfoeyanid« wirklich das echte Rhodanid, das beständigere und in Alkalien lösliche »Polymere oder Isomere« dagegen das Oxythiazolderivat darstellt.

Uebrigens wird die Annahme für den oben formulirten Verlauf derartiger Umlagerungen gestützt durch das analoge und längst bekannte Verhalten der Rhodanessigsäure; dieselbe geht nach Nencki und Claesson unter Wasseraufnahme in »Carbaminthioglycolsäure«, und diese wieder unter Wasserabspaltung in die der ersteren isomere, sogen. Senfölessigsäure über, welch' letztere Constitution bereits von Liebermann<sup>2)</sup> richtig gedeutet worden ist:

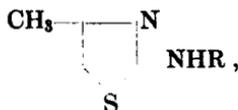


Somit enthält die Senfölessigsäure selbst bereits den Thiazolring, und es wäre wohl angebracht, den immer noch geläufigen unpassenden Namen dieser den Senfölen ganz fernstehenden Verbindung durch »Dioxythiazol«, beziehentlich » $\psi$ -Dioxythiazol«<sup>3)</sup> zu ersetzen. Ebenso erscheint alsdann, wieder bereits nach Liebermann's Formulirung, die Rhodaninsäure Nencki's als geschwefeltes Dioxythiazol. Auch hierüber sind einige Versuche zum Nachweise dieser Beziehungen im Gange.

Wie aus dem Verhalten des Oxy-Methylthiazols gegen Ammoniak und demjenigen des »Oxyphenylsenföls« hervorgeht, sind die in Meso-Stellung befindlichen Hydroxyle von besonderer Beweglichkeit. In Uebereinstimmung hiermit liefert das hier beschriebene Meso-Oxythiazol auch mit Aminen, vor allem mit primären aromatischen Basen, im Sinne der Gleichung



substituirte *ms*-Amidothiazole der Form



welche den durch Einwirkung von Alkyljodiden auf »Rhodanpropimin« dargestellten, oben beschriebenen Basen z. Th. analog constituirt sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 120.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1594.

<sup>3)</sup> Vergl. die oben hinsichtlich der Formel der Oxythiazole gemachte Bemerkung.

Anilido-Methylthiazol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{HNS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , bildet sich beim Vermischen äquivalenter Mengen von Oxymethylthiazol und Anilin schon unter freiwilliger Erwärmung, vollständig nach kurz anhaltender Digestion im Wasserbade. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu langen Nadeln, welche aus Alkohol in sternförmig angeordneten Rosetten krystallisiren, bei  $117^\circ$  schmelzen und sich selbst in heissem Wasser nur spärlich, leicht aber in Säuren auflösen.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$		Gefunden		
		I.	II.	
C	63.1	62.5	—	pCt.
H	5.3	5.7	—	»
S	16.8	—	17.5	»

*p*-Toluido-Methylthiazol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{HNS} \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7$ , ganz analog aus *p*-Toluidin erhalten, schmilzt bei  $125^\circ$ .

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$		Gefunden		
		I.	II.	
C	64.7	64.5	—	pCt.
H	5.9	6.6	—	»
S	15.7	—	16.2	»

Auch das Metaphenylendiamin reagirt, und zwar mit 2 Molekülen Oxymethylthiazol, so heftig, dass trotz der Abkühlung der Masse ein Theil derselben verschmiert. Das nach einigen Minuten zäh und schliesslich fest werdende Product wird am besten mit angesäuertem Wasser unter Zufügen von Aether ausgeschüttelt, wobei das Harz zurückbleibt. Wird die saure Lösung alkalisch gemacht und ausgeäthert, so erhält man nach wiederholter Krystallisation aus demselben Lösungsmittel schliesslich weisse, luftbeständige Krystalle vom Schmp.  $152^\circ$ , deren Analyse bewies, dass beide Amidgruppen angegriffen worden waren.

Berechnet		Gefunden	Berechnet	
für $\text{C}_6\text{H}_4$	$\begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{NS} \\ \text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{NS} \end{matrix}$		für $\text{C}_6\text{H}_4$	$\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NHC}_4\text{H}_4\text{NS} \end{matrix}$
C	55.6	55.2	58.5	pCt.
H	4.6	5.4	5.3	»

Diese aromatischen Abkömmlinge des Amidothiazols sind auffallend indifferent im Vergleich mit den oben beschriebenen analogen methylirten Derivaten. So reagirt der Phenylkörper mit Jodmethyl erst gegen  $100^\circ$ , und auch dann nur sehr unvollständig; Essigsäureanhydrid, welches die monomethylirte Base leicht acetylirt, lässt die phenylirte selbst bei  $180^\circ$  noch unverändert. In ähnlicher Weise wird es wohl auch zu erklären sein, dass Monomethylanilin mit Methyl-oxythiazol nur sehr schwierig zu reagiren scheint.

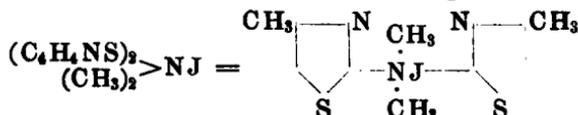
In gewisser Beziehung zu diesen substituirten Amidothiazolen steht schliesslich noch ein bereits anfangs erwähntes, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamidothiazol in geringer Menge, aber regelmässig entstehendes

Abnormes Ammoniumjodid von der Formel  $C_{10}H_{14}S_2N_3J$ .

Dieses in Wasser sehr schwer lösliche und daher zuerst isolirte Product bildet glänzende Nadeln, welche bei  $260^{\circ}$  ohne vorherige Schmelzung verkohlen und auch aus stark alkalischer Lösung unverändert auskrystallisiren.

Berechnet		Gefunden				
für $C_{10}H_{14}N_3S_2J$	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	32.7	31.9	31.7	—	—	— pCt.
H	3.8	4.1	4.4	—	—	›
S	17.4	—	—	17.6	—	›
N	11.4	—	—	—	11.6	›
J	34.6	—	—	—	—	34.9 ›

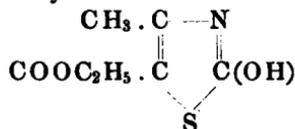
Man wird dieser zufolge ihres letzt erwähnten Verhaltens echten Ammoniumverbindung folgende Constitution zu geben haben:



d. i. sie leitet sich von einem »Imidomethylthiazol  $(C_4H_4NS)_2NH$  ab, welches aus Amido- und Oxykörper durch Austritt von Wasser gebildet sein wird. Hiernach muss also auch das durch Destillation im Vacuum gereinigte »Rhodanpropimin« entweder kleine Mengen »Rhodanacetons« enthalten haben, oder durch Spuren von Wasser rückwärts in Ammoniak und den Oxykörper gespalten worden sein.

Wie die bisher besprochenen Körper aus Chloraceton und Sulfo-cyanaten nur als Thiazolderivate beständig erscheinen, so wandelt sich das Product der Einwirkung von Rhodanmetallen auf Monochloracetessigäther, der zuerst gebildete »Rhodanacetessigäther«, analog um in

*ms*-Oxymethylthiazolcarbonsäureäther,



Auffallender Weise reagirt der Chloracetessigäther hier weit weniger glatt als das Chloraceton; wenigstens sind die Ausbeuten an reinem Producte hier bedeutend geringer als dort; ebenso bildet sich stets noch ein zweiter, complicirter zusammengesetzter Körper. — Aequivalente Mengen von Chloracetessigäther und Rhodanammium (Rhodanbaryum stand zufällig nicht zu Geböte) werden in alkoholischer Lösung unter den für Methyloxythiazol angegebenen Bedingungen behandelt; nach Entfernung der Hauptmasse des Salmiaks und Eindunsten im Vacuum bleibt ein zwar nicht braunschwarzer und Harze

enthaltender, wohl aber sehr schmieriger Rückstand. Mit Wasser und Aether behandelt, bildet sich eine Mittelschicht durch den oben erwähnten, in Aether schwer löslichen Körper. Auch aus dem getrockneten, theilweise erstarrenden, ätherischen Extracte scheiden sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol zuerst noch kleinere Mengen desselben Productes ab; erst hierauf folgen anfangs gelbliche Lamellen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren blendend weiss und atlasglänzend werden, bei  $128^{\circ}$  schmelzen und den normalen Oxycarbonsäureäther darstellen.

	Berechnet für $C_7H_9O_3NS$	Gefunden	
		I.	II.
C	44.9	43.8	43.2 pCt.
H	4.8	5.6	5.6 »

Denselben sind zufolge der ungenau stimmenden Analyse immer noch geringe Mengen einer wahrscheinlich schwefelreicheren Verunreinigung beigemischt.

Obgleich der Körper noch nicht eingehend untersucht wurde, so ist derselbe doch jedenfalls, entsprechend der obigen Formel, kein Ketonsäureäther, sofern die gesättigte verdünnt-alkoholische Lösung, mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt, klar bleibt.

Das als zweites Product derselben Reaction entstehende, viel schwerer lösliche Körper wird aus viel siedendem Alkohol in Gestalt von seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $142^{\circ}$  erhalten, wobei noch ein gelbes, äusserlich dem Schwefel ähnliches Pulver zurückbleibt. Aus der Analyse des ersteren ergiebt sich, dass derselbe aus 2 Molekülen des Methoxythiazolcarbonsäureäthers durch Abscheidung von 1 Molekül Wasser abzuleiten ist; denn er entspricht der Formel  $C_{14}H_{16}O_5N_2S_2$ .

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5N_2S_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	47.2	47.1	— pCt.
H	4.5	4.7	— »
S	18.0	—	18.2 »

und enthält wahrscheinlich, ähnlich dem oben besprochenen Ammoniumjodid, zwei Thiazolringe, welche hier durch Sauerstoff verbunden sind; d. i. er erscheint als das Oxyd des Methylthiazolcarbonsäureäthers. — Die Untersuchung über die letzt erwähnten Körper wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt. Vor allem aber wird es die nächste Aufgabe sein, aus den Oxyderivaten die freien Thiazole zu gewinnen.

Zürich, im November 1887.