

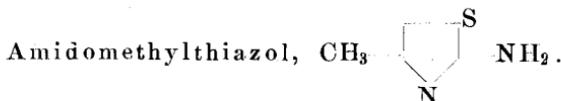
geführt. Es wird also auch hier, genau so wie bei der entsprechenden Verbindung des Ferrocyanwasserstoffs, der bei der Behandlung mit Salzsäure gebildete Imidoäther unter Abspaltung von Alkohol zerlegt und der regenerirte Platincyanwasserstoff in das Ammoniumsalz verwandelt.

167. A. Hantzsch und V. Traumann: Amidothiazole aus Sulfoharnstoff und halogenisirten Ketonen, resp. Aldehyden.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. März.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte publicirt Hr. Br. Pawlewski eine Notiz über die Einwirkung von Chloraceton auf Diphenylsulfoharnstoff¹⁾, in welcher unter anderem erwähnt wird, dass Chloraceton auch auf Sulfoharnstoff und Säureamide, und desgleichen Chloressigäther auf Sulfoharnstoff und verwandte Körper reagire. Obgleich wir eigentlich nur wegen der ersterwähnten Reaction zu der vorliegenden Mittheilung veranlasst werden, so darf doch wohl auch von unbetheiligter Seite die Bemerkung gestattet sein, dass die Einwirkung von Chloressigäther auf Sulfoharnstoff die bekannte Synthese des Sulfohydantoins nach Volhard²⁾ repräsentirt, welche besonders von Maly und Andreasch vielfach benutzt, resp. modificirt worden ist; ferner, dass über die Einwirkung von Chloraceton auf Säureamide bereits zwei Notizen von Blümlein und Lewy vorliegen, auf welche in der übernächsten Mittheilung Bezug genommen werden wird. Dagegen haben wir die Producte aus Chloraceton und Sulfoharnstoff sowie verwandten Körpern bereits vor einigen Monaten eingehend studirt, und sind hierbei zu einer wesentlich anderen Auffassung derselben gelangt, als Hr. Pawlewski. Unsere Untersuchungen stehen z. Th. in engem Zusammenhang mit der Arbeit von Hantzsch und Weber: »Ueber Verbindungen des Pyridins der Tiophenreihe (Thiazols)«³⁾, in welcher unter anderem das Product der Einwirkung von Chloraceton auf Ammoniumrhodanid, das sogen. »Rhodanpropimin«, erkannt worden ist als

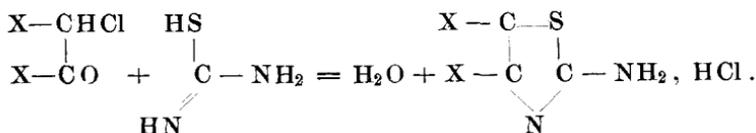


¹⁾ Diese Berichte XXI, 401.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 383.

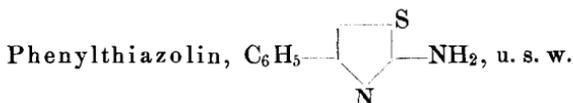
³⁾ Diese Berichte XX, 3118.

Ganz ähnlich, nur viel glatter, meist sogar quantitativ, verläuft nun die Reaction zwischen Halogen-Ketonen und dem Isomeren des Rhodanammoniums, dem Sulfoharnstoff. Es führt dieselbe also nicht, wie Hr. Pawlewski angiebt, zu substituirten Sulfoharnstoffen, sondern direct zu Thiazolderivaten; sie ist, wie wir constatiren konnten, eine in den weitesten Grenzen anwendbare Synthese von *ms*-Amidothiazolen, bei welcher der Sulfoharnstoff, wie gewöhnlich, in seiner labilen Form reagirt:

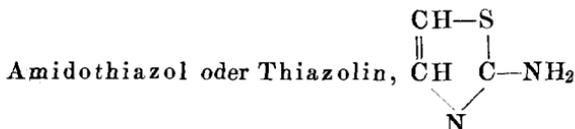
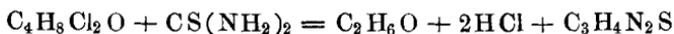


Während also z. B. das Product der Einwirkung von Chloraceton auf Sulfoharnstoff, nach Hrn. Pawlewski's Angaben und Analysen, als Acetonysulfoharnstoff $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ erscheint, enthält dasselbe erstens die Elemente des Wassers weniger; es ist ferner identisch mit dem obenerwähnten *ms*-Amidomethylthiazol oder, wenn man die Amidothiazole kürzer als »Thiazoline« bezeichnet: es ist Methylthiazolin.

Alsdann ist die analog aus Bromacetophenon entstehende und ebenfalls bereits analysirte Base:

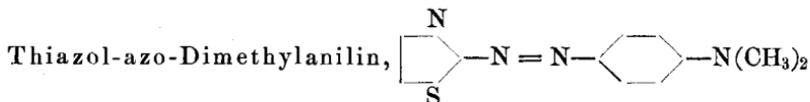


Vor allem interessant ist das aus Dichloräther und Sulfoharnstoff entstehende Product; ersterer reagirt wie in vielen Fällen, hier indess ganz besonders glatt, mit dem Sulfoharnstoff als Monochloraldehyd, und man erhält im Sinne der Gleichung



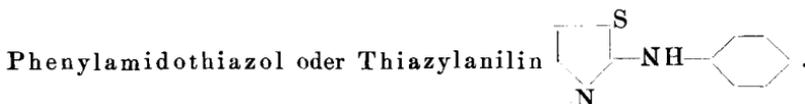
Alle diese sehr scharf charakterisirten, starken Basen documentiren ihre Verwandtschaft zu den aromatischen Aminen dadurch, dass sie sich diazotiren lassen; ferner, dass diese Diazothiazolsalze gleich allen ächten Diazokörpern mit aromatischen Aminen und mit Phenolen

auf die bekannte Weise in Amido- resp. Oxy-Azokörper verwandelt werden können; Iso erhält man beispielsweise



u. s. w.; Farbstoffe, welche den bekannten Azofarbstoffen in jeder Weise entsprechen. Gerade dieser Umstand hatte uns von der Veröffentlichung dieser Arbeit bisher zurückgehalten. In der Hoffnung auf die technische Verwerthbarkeit der Thiazolfarbstoffe sind dieselben durch die freundliche Vermittelung des Hrn. v. Gerichten in den Höchster Farbwerken in grösserem Massstabe dargestellt und in dieser Hinsicht eingehend geprüft worden, wie denn auch ein hierauf bezügliches Schriftstück bereits mehrere Wochen vor dem Erscheinen der Notiz des Hrn. Pawlewski gerichtlich deponirt worden ist. Und obgleich diese Azofarbstoffe den gehegten Erwartungen so wenig entsprochen haben, dass von einer Patentirung dieser Reactionen überhaupt abgesehen wurde, so sind wir doch den HHrn. v. Gerichten, Kuzel und Ebert gerade deshalb zu um so grösserem Danke für die Liebenswürdigkeit verpflichtet, mit welcher sie die betreffenden Versuche ausgeführt haben. — Auch hierüber wird der Eine von uns noch ausführlich berichten.

Gegenwärtig sei nur noch erwähnt, dass natürlich monosubstituirte Sulfoharnstoffe secundäre Thiazylamine erzeugen; so ist z. B. die von uns ebenfalls bereits untersuchte und analysirte Base aus Monophenylsulfoharnstoff und Dichloräther

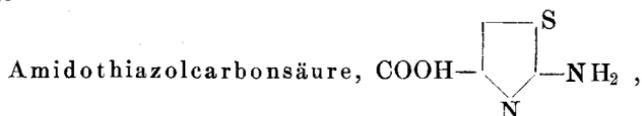


Auch über die Producte aus symmetrischen disubstituirten Thioharnstoffen (z. B. aus Diphenylsulfoharnstoff), welche sich natürlich nicht ohne weiteres als echte Thiazolderivate auffassen lassen, ist eine eingehendere Untersuchung zur Aufklärung ihrer Constitution im Gange.

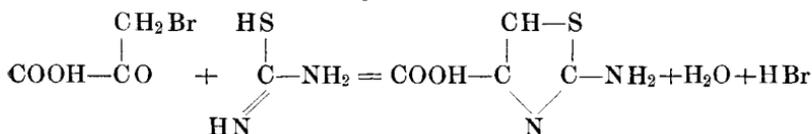
Schliesslich werden nunmehr, nach der Entdeckung der Thiazolkörper und dieser ihrer Synthese aus Sulfoharnstoff, auch gewisse andere, bereits bekannte, Reactionsproducte des letzteren sich als Thiazolabkömmlinge zu erkennen geben. Die sogenannte »Sulfuvinursäure« z. B., welche Nencki und Sieber¹⁾ aus Sulfoharnstoff und Dibrombrenztraubensäure erhielten, wird jedenfalls nicht im Sinne der von genannten Forschern aufgestellten, etwas auffallenden Formel

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie [2] 25, 74.

(CH . CO . CO)S . CNH . NH₂ constituirt sein, sondern wird sich wohl als eine



herausstellen. Die bisherigen Ergebnisse dieser von Hrn. Steude begonnenen Untersuchung befinden sich hiermit in voller Uebereinstimmung; so z. B. bildet sich auch diese Säure viel reichlicher aus der Monobrombrenztraubensäure, obschon diese bekanntlich nicht rein erhalten werden kann; die Sulfuvinursäure entsteht daher jedenfalls durchaus conform unserer Amidothiazolsynthese:



Eingehendere Mittheilungen seitens der HHrn. Dr. Traumann und Steude werden in kurzer Zeit erfolgen.

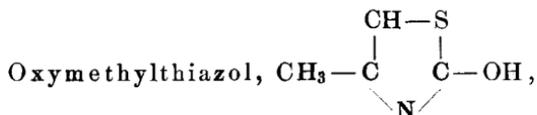
Zürich, am 6. März 1888.

168. A. Hantzsch und L. Arapides: Ueber Methylthiazol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. März.)

In der von A. Hantzsch und J. H. Weber veröffentlichten Arbeit »Ueber Derivate des Thiazols¹⁾« ist nachgewiesen worden, dass das allein rein und krystallisirt zu erhaltende Product aus Chloraceton und Rhodanmetallen nicht das Rhodanaceton, sondern vielmehr das isomere



d. i. ein phenolartiges Hydroxyderivat des methylirten Pyridins der Thiophenreihe, des Thiazols (CH)₃NS darstellt. Das nächstliegende Ziel, auf welches auch bereits am Schlusse besagter Arbeit hinge-

¹⁾ Diese Berichte XX, 3118.