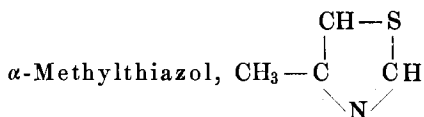



wiesen wurde, die Darstellung freier Thiazole, ist inzwischen auf verschiedene Weise erreicht worden.

Zuerst, ganz analog der Ueberführung der Phenole in die Benzolkohlenwasserstoffe, durch Destillation der Oxythiazole mit Zinkstaub. Auf diese Weise haben wir durch Reduction des oben erwähnten Oxy-methylthiazols als erstes freies Thiazol das dem α -Picolin entsprechende



erhalten, — eine Base, welche dem genannten Methylpyridin in jeder Hinsicht, besonders auch im Geruche und Siedepunkte, ebenso täuschend ähnlich ist, wie das Thiophen dem Benzol.

Auch das Einwirkungsproduct von Dichloräther und Baryumrhodanid entwickelt bei der Destillation mit Zinkstaub — obgleich in geringer Menge, ein intensiv pyridinartig riechendes Product — nach dieser und der vorangehenden Mittheilung wird sich dasselbe jedenfalls

als das Thiazol selbst  zu erkennen geben.

Auch über diese Resultate wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Zürich, den 6. März 1888.

169. A. Hantzsch: Synthese von Thiazolen und Oxazolen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. März.)

Die soeben mitgetheilte Bildung von Amidothiazolen aus α -halogen-substituirten Ketonen resp. Aldehyden eröffnete die Aussicht einer ganz analogen Gewinnung der Thiazole selbst. Vergleicht man den

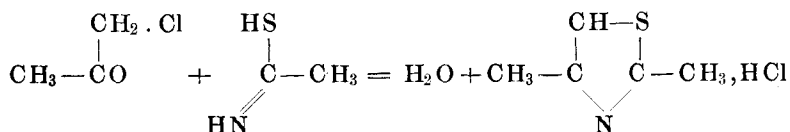
Thioharnstoff in seiner labilen Form, $\text{HS} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{HN} \end{array}$, mit der eben-

falls labilen Form eines Thiofettsäureamides, $\text{HS} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \diagup \\ \text{HN} \end{array}$, so dürften unter denselben Bedingungen, unter welchen jener Amido-

derivate liefert, aus diesem die alkylirten Abkömmlinge desselben Stammkörpers entstehen.

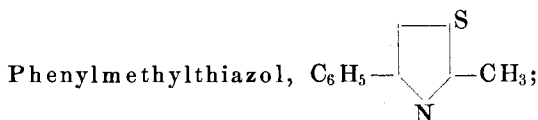
In der That condensiren sich Thioamide mit α -halogenirten Ketonen zu Thiazolen.

So entsteht also z. B. aus Thiacetamid und Chloraceton $\alpha\alpha$ -Dimethylthiazol, wobei ersteres in labiler Form reagirt nach der Gleichung:



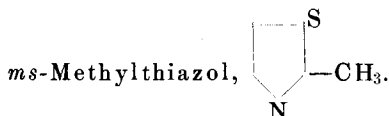
Diese in Folge einer etwas verbesserten Methode zur Darstellung von Thioamiden und bei dem verhältnissmässig glatten Verlauf der Reaction leicht in grösserer Menge zu erhaltende Base ist bezüglich des Geruchs, Siedepunkts u. s. w. vom $\alpha\alpha'$ -Lutidin kaum zu unterscheiden.

In gleicher Weise liefert das Thiacetamid mit Acetphenonbromid



andere Thioamide reagiren analog und lassen also die Bildung einer ganzen Reihe der verschiedensten Thiazole zu.

Dagegen condensirt sich Dichloräther mit Thiacetamid viel weniger glatt als mit Thioharnstoff; nur in kleiner Menge entsteht hierbei das zu erwartende, dem von Hrn. Arapides erhaltenen α -Methylthiazol isomere

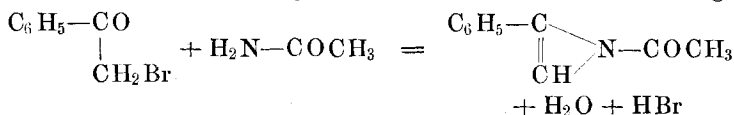


Auch das Thiazol selbst wird nach dieser Methode voraussichtlich nur schwer zu beschaffen sein, da bekanntlich das für dessen Synthese nöthige Thioformamid bisher noch nicht gewonnen werden konnte.

Nachdem mit obigem ermittelt worden war, dass sich die Thioamide der Fettsäuren mit α -Halogenketonen zu Thiazolen condensiren, lag es sehr nahe, auch die gewöhnlichen (Sauerstoff-) Säureamide analog zur Bildung der den Thiazolen entsprechenden, ringförmig constituirten Körper zu verwenden; diese Substanzen mussten alsdann statt des typischen Schwefelatomes ein Sauerstoffatom in dem gemeinsamen Ringe enthalten, und war für dieselben bereits in der Ab-

handlung von Hantzsch und Weber¹⁾ die Bezeichnung der »Oxazole« vorgeschlagen worden. Diese Körperklasse stellt andererseits natürlich Furfurane dar, in welchen eine Methingruppe durch Stickstoff ersetzt ist.

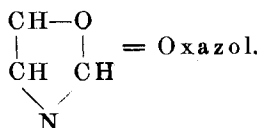
Es sind nun, genau im Sinne dieser Reaction, bereits vor geraumer Zeit durch die Einwirkung von Säureamiden auf Acetophenonbromid im Laboratorium des Hrn. Merz eigentümliche Basen von bisher noch nicht aufgeklärter Constitution dargestellt worden. Vor etwa 3¹/₂ Jahren beschrieb F. Blümlein²⁾ derartige Producte, welche z. B. aus Acetamid und Acetophenonbromid im Sinne der Gleichung:



als acetylrte Isoindole entstehen sollten; und vor etwa einem halben Jahre hat M. Lewy³⁾ einige weitere Notizen über diese allerdings nur mit Vorbehalt als Isoindolderivate angesprochenen Basen folgen lassen, ohne indess neue Momente zur Beurtheilung ihrer Constitution beizubringen. Obgleich ich daher von einer eingehenden Untersuchung dieser Reaction absehe, glaubte ich doch berechtigt zu sein, die aus meinen Arbeiten über Thiazole sich ergebenden Vermuthungen über die Constitution dieser Producte durch einige Versuche über die Natur des in denselben enthaltenen Sauerstoffatoms zu bestätigen. Das Ergebniss derselben hat den Erwartungen vollständig entsprochen:

Die durch Condensation von α -Halogenketonen und Säureamiden entstehenden Basen sind Oxazole, und den aus Thioamiden erhaltenen Thiazolen wahrscheinlich in jeder Weise analog.

So ist also z. B. die aus Acetophenonbromid und Acetamid nach der Vorschrift von Lewy dargestellte schwache Base, welche sich bereits aus saurer Lösung mit Wasserdämpfen verflüchtigt, vollständig indifferent gegen Essigsäureanhydrid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin, indem sie bei all diesen verschiedentlich modificirten Reactionen unverändert zurückgewonnen wurde. Sie enthält also keinen Hydroxyl- und keinen Ketonsauerstoff. Auch die übrigen auf gleiche Weise erhaltenen Basen zeigen dieselbe Indifferenz und ist es somit in Rücksicht auf ihre Entstehung unzweifelhaft, dass sie sich in der That ableiten von dem Kerne:



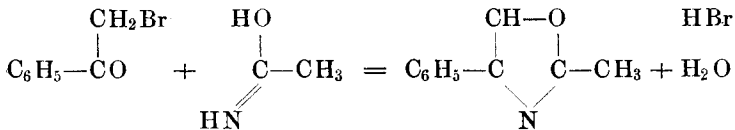
¹⁾ Diese Berichte XX, 3118.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2578.

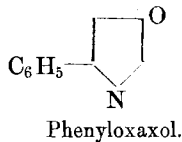
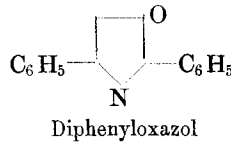
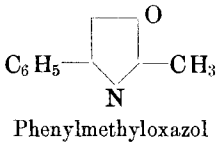
³⁾ Diese Berichte XX, 2576.

Dann ist z. B. Lewy's »Acetamidbase« aus Acetophenonbromid und Acetamid vielmehr Phenylmethyloxazol (C_3ON)H $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, die sogen. »Benzamidbase« = Diphenyloxazol (C_3ON)H(C_6H_5)₂, die »Formamidbase« = Phenyloxazol (C_3ON)H₂C₆H₅ u. s. w.

Und wenn hiernach die Sauerstoffamide zu ganz entsprechenden Producten führen, wie die geschwefelten Säureamide, so dürfte es sehr wahrscheinlich sein, dass auch die ersteren in einer »labilen« Form $X-C \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ in Reaction treten. Alsdann würde sich z. B. die oben erwähnte Einwirkung des Ketonbromids auf das Acetamid folgendermaassen darstellen:



und die anderen die ebenerwähnten Basen entsprechen folgenden Formeln:

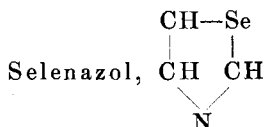


Vollständig in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht alsdann auch der Umstand, dass, wie die gleichzeitige Ausführung der beiden Reactionen sofort lehrt, die Säureamide viel schwieriger und erst bei viel höherer Temperatur einwirken, als die Thioamide: es tritt eben, genau wie beim Harnstoff, im Vergleich zu Sulfoharnstoff, die Umwandlung der Gruppe $-\overset{\text{O}}{\text{C}} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ in $-\overset{\text{OH}}{\text{C}} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$ viel schwieriger ein,

als bei den entsprechenden schwefelartigen Körpern die Umlagerung von $\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ in $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$

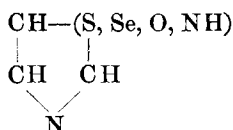
Bei dieser ebenfalls nur im Auszuge wiedergegebenen Untersuchung habe ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. O. Bally zu erfreuen.

Auch sind bereits zahlreiche andere Thiazolderivate und verwandte Körper im hiesigen Laboratorium gewonnen worden; so z. B. von Hrn. G. Hofmann die verschiedensten Abkömmlinge des Stammkörpers:



Alle diese Arbeiten sollen, hauptsächlich in Rücksicht auf ihren etwas grösseren Umfang, anderen Ortes ausführlich publicirt werden.

Vielleicht wird die Thiazolgruppe, oder wenigstens die Gesamtheit der als »Azole« zu bezeichnenden pyridinartigen Körper von der Form



hinsichtlich der Mannigfaltigkeit ihrer Derivate nur wenig hinter der »Thiophengruppe« zurückstehen, über welche das soeben unter diesem Titel erschienene Werk V. Meyer's eine so ausgezeichnete und vollständige Orientirung darbietet.

Zürich, am 6. März 1888.

170. Victor Meyer und Eduard Riecke: Einige Bemerkungen über das Kohlenstoffatom und die Valenz.

(Eingegangen am 10. März.)

Im Anschluss an seine Untersuchungen über die Pyroelektricität des Turmalins¹⁾ wurde der Eine von uns zu einer Vermuthung über die Natur der chemischen Valenz geführt, von welcher er schon im Sommer des vergangenen Jahres gesprächsweise Mittheilung gemacht hatte und welche darin besteht, dass er jede Valenz als bedingt ansah durch eine gewisse Combination zweier entgegengesetzt elek-

¹⁾ E. Riecke, Ueber die Pyroelektricität des Turmalins. Wied. Ann. 28, S. 43. — Derselbe, Zwei Fundamentalversuche zur Lehre von der Pyroelektricität. Wied. Ann. 31, S. 889.