

Die Flocken reichten nur zu einer Stickstoffbestimmung und gaben 15.59 pCt. Stickstoff, berechnet für  $C_{14}H_{12}N_3 \cdot C_2H_5O : N = 15.85$  pCt.

Das Dibenzimidin ist in concentrirter Salzsäure und in concentrirter Natronlauge löslich und giebt in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid ein Goldsalz,  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HAuCl_4$ , welches bei 145° schmilzt.

Bei Ausführung dieser Untersuchung bin ich von Hrn. N. Caro in geschickter und sehr dankenswerther Weise unterstützt worden.

### 193. A. Schufftan: Ueber Reductions- und Condensationsversuche bei Thiazolen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

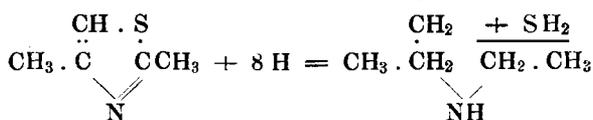
(Eingegangen am 9. April.)

In seiner Abhandlung »zur Kenntniss der Thiazole«<sup>1)</sup> giebt Schatzmann an, es sei ihm nicht gelungen, Thiazole in alkoholischer Lösung durch Natrium in Thiazoline überzuführen. Seine Versuche ergaben, dass Phenylmethylthiazol bei diesem Prozesse vollständig unverändert bleibt, während Dimethylthiazol in Aethylamin und Propylmercaptan gespalten wird. Die Art und Weise, in welcher der Forscher bei diesen Untersuchungen vorgegangen war, sowie die von ihm hierbei erzielten Resultate, liessen mich darauf schliessen, dass die Spaltung der Thiazolkörper vielleicht eine bei weitem vollständigere sein würde, wenn man behufs Addition von Wasserstoff die Ladenburg'sche Reductionsmethode mit der Modificirung anwende, dass man die erwärmte alkoholische Lösung der Base auf das im Kolben befindliche Natrium giebt. Während Schatzmann erst das Ende der Reaction durch Erwärmen unterstützt, führte ich bei Anwendung der 4 fachen theoretischen Menge von Natrium die ganze Operation von vornherein auf dem Wasserbade aus, und destillirte nach Beendigung der Einwirkung den Alkohol ab. Das Destillat, welches intensiv alkalisch reagirte und den für flüchtige Aminbasen charakteristischen Geruch zeigte, wurde nun mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol abermals abdestillirt. Durch Zusatz von überschüssigem Kali wurde nun die Base als farbloses Oel abgeschieden, durch den Scheidetrichter getrennt, wiederholt über geschmolzenem kohlsauren Kali getrocknet und fractionirt. Hierbei ging constant

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 261, 6; Diese Berichte, 91, Ref. 31.

bei 76° eine klare, farblose Flüssigkeit über, die mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar war. Der Umstand, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure die Nitrosoreaction eintrat, liess sofort auf ein secundäres Amin schliessen; der Siedepunkt sprach dafür, dass Aethylpropylamin entstanden sein müsse; so, dass der Schwefel als Schwefelwasserstoff, nicht aber, wienach Schatzmann, als Mercaptan abgespalten worden sei. Hierfür sprach auch der Umstand, dass der im Reductionskolben nach Abdestilliren des Alkohols gebliebene Rückstand auf Zusatz von Salzsäure reinen Schwefelwassergeruch zeigte und eine blanke Silbermünze von der Lösung sofort geschwärzt wurde.

Der Reductionsprozess war demnach folgendermaassen verlaufen:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{HN}$ .

Procente: C 68.96, H 14.93.

Gef. » » 68.55, » 14.98.

Die nach angegebener Methode dargestellte Base erscheint mir um so interessanter, als dieselbe einerseits den Uebergang der Thiazole in secundäre Amine zeigt, andererseits aber ein neues Glied in der überaus grossen Reihe der Amine bildet.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in schönen, rothgelben Nadelchen, die bei 180° schmelzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $\text{PtCl}_4 + 2(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{HN} \cdot \text{HCl})$

Ber. Procente: C 20.56, H 4.79, Pt 33.33 pCt.

Gef. » » 20.40, » 4.90, » 33.33 »

Aethylpropylnitrosamin entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base als gelbes, in Aether lösliches Oel von charakteristischem Geruche. Dasselbe wurde nach wiederholtem Trocknen über kohlen-saurem Kali im Vacuum destillirt und ging bei 11 mm Druck bei 70° glatt über.

Stickstoffbestimmung: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$ .

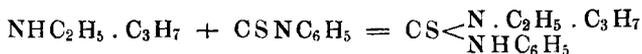
Procente: 24.14,

Gef. » 24.17.

Aethylpropylphenylthioharnstoff: Fügt man zur reinen Base allmählich die berechnete Menge Phenylsenföhl, so erhitzt sich das Gemenge bis zum Kochen. Erwärmt man nach Beendigung der Reaction noch einige Zeit über der Flamme und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu einem rein weissen Krystallkuchen, der in Wasser fast unlöslich, in Aether sehr schwer, in Alkohol schwer löslich ist.

Aus letzteren krystallisirt der Körper in prachtvollen, langen weissen Nadeln, die sich durch besonders starkes Lichtbrechungsvermögen auszeichnen und bei 132° ohne Zersetzung schmelzen:

Die Reaction geht in folgender Weise vor sich:

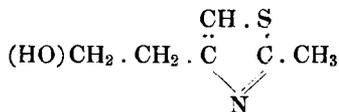


Analyse: Ber. Procente: C 64.86, H 8.42,  
Gef. » » 64.57, » 8.50.

Die verschiedenartigen Beziehungen, welche nun das Thiazol und seine Homologen den Pyridinderivaten nahebringen, veranlassten mich, weitere Analogien zwischen diesen interessanten Körperklassen zu suchen. Die Ladenburg'schen Condensationsversuche von Aldehyden mit in  $\alpha$ -Stellung substituirten Pyridinen veranlassten mich, die Einwirkung derselben Körper auf Thiazolhomologe zu studiren. Zu diesem Zwecke schloss ich  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethylthiazol mit der  $1\frac{3}{4}$ fachen theoretischen Menge einer 40 procentigen Formaldehydlösung im Rohr ein und erhitzte 12 Stunden lang auf 160°.

Das dunkelbraune, grün fluorescirende, syrupdicke Reactionsproduct wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die hierbei ausfallenden Schmierien abgesaugt, das Filtrat behufs Entfernung des unverändert gebliebenen Aldehyds wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und alsdann behufs Concentration eingedampft. Die so erhaltene Lösung wurde nun schwach alkalisch gemacht und abdestillirt. Es ging unverändertes Thiazol über; sobald der Geruch von Thiazol aufhörte, wurde die neu entstandene Base mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat, welches alkalisch reagirte und einen eigenthümlich aromatischen Geruch zeigte, trübte sich unter Abscheidung einiger gelber Oeltropfen, ein Zeichen, dass die entstandene Base in Wasser schwerer löslich war als das Thiazol. Nun wurde wiederholt mit Aether, zuletzt mit Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung über geschmolzenem kohlen-sauren Kali getrocknet und im Vacuum destillirt. Es ging bei mehrmaligem Fractioniren eine farblose, ölige Flüssigkeit über, die schwach alkalische Reaction zeigte. Indessen gelaug es mir bisher nicht, einen constanten Siedepunkt zu erhalten. Daher musste ich versuchen, die Constitution der Base durch ihre Salze festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine Probe des Oeles in verdünnter Salzsäure gelöst und die durch Zusatz von nur wenig Wasser concentrirte Lösung mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich sofort ein körniger, amorpher, röthlich-gelber Niederschlag aus, der in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter in salzsäurehaltigem Wasser löslich ist. In letzterem wurde derselbe durch Erhitzen gelöst und schied sich dann beim Erkalten in schönen gelben Tafelchen ab, die bei 169° unter Aufschäumen und Zersetzen schmelzen. Die Analyse ergab das Salz einer sauerstoffhaltigen Base, welche ich

analog der Ladenburg'schen Alkine als Dimethylthiazolylalkin bezeichnen möchte. Ihre Constitution ist



Analyse des Platindoppelsalzes: Ber. für  $\text{PtCl}_4 + 2(\text{C}_6\text{H}_9\text{NSO}_2\text{HCl})$ .

Procente: C 21.70, H 3.00, Pt 27.98.

Gef. » » 21.40, » 2.90, » 27.94.

Das Platinsalz wurde nun durch Schwefelwasserstoff zerlegt und so das salzsaure Salz dargestellt. Dasselbe krystallisirt in langen farblosen, fächerförmig gruppirtten Nadeln. Da dieselben stark hygroskopisch sind, waren sie für eine Analyse ungeeignet.

Das Goldsalz des Alkins fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes zunächst ölig aus, erstarrt aber schon nach kurzer Zeit zu schönen, goldgelben Nadeln, die bei  $136^\circ$  ohne Zersetzung schmelzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem salzsäurehaltigen Wasser löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_9\text{NSO}_2 \cdot \text{HCl}$ .

Procente: C 14.93, H 2.07, Au 40.71.

Gef. » » 14.82, » 2.36, » 40.77.

In Kürze hoffe ich auf diesem Gebiete weitere Mittheilungen zu machen, bitte daher mir dasselbe für einige Zeit zu reserviren.

**194. Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren IV<sup>1)</sup>.  
Anorganische Halogenstickstoffe.**

(Eingegangen am 13. März.)

**Jodstickstoffe.**

In den Lehrbüchern wird meist angegeben, dass bei der Einwirkung von Jod auf Ammoniak sich Jodammonium und Jodstickstoff bilden. In einer unlängst erschienenen Abhandlung bemüht sich Szuhay<sup>2)</sup> zu beweisen, dass diese beiden Körper auch die einzigen Einwirkungsproducte von Jod auf Ammoniak sind. Die Sachlage ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3617; 26, 423 und 985.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1933. Leider erwähnt Szuhay in seiner historischen Einleitung nicht die neuesten und wichtigsten Arbeiten über Jodstickstoff: von Mallet, Raschig, Guyard, Willgerodt. Meine früheren Abhandlungen scheinen dem Autor auch unbekannt geblieben zu sein.