

diese Angaben ließen sich für den vorliegenden Zweck nicht verwenden, da die entstehenden Produkte äußerst explosiv und daher kaum zu handhaben sind.

Dagegen hatte ein anderer Versuch Erfolg, bei dem wir Schwefelkohlenstoff in eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak eintropfen ließen. Es bildete sich unter lebhafter Wärme-Entwicklung eine braune Substanz, die nach dem Methylieren mit Dimethylsulfat die beiden Formen des Perthio-oxalsäure-dimethylesters, Trithio-kohlensäure-dimethylester, Tetramethyltetrathio-äthylen und Dimethylsulfid lieferte. Über diese Versuche soll später berichtet werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1919 im Laboratorium der Claus-thaler Bergakademie begonnen und im Forschungs-Laboratorium der Siemens-Werke beendet.

Berlin-Siemensstadt, den 26. September 1927.

445. K. Hoesch: *Schlußwort an J. Houben.*

(Eingegangen am 26. Juli 1927.)

Auf Houbens „Antwort“¹⁾ hätte ich gerne geschwiegen, da sie wohl bei keinem objektiven Leser die gewollte Meinung wachrufen wird, daß ich mich zu Unrecht als Entdecker einer Synthese aromatischer Ketone ausbebe. Ich darf daher auch ein erneutes Eingehen auf den persönlichen Streitfall unterlassen und die Angelegenheit für mich als abgeschlossen betrachten.

Dagegen möchte ich im Interesse der Allgemeinheit noch einmal auf die Konsequenzen des Verfahrens hinweisen, durch welches ein namhafter Fachgenosse hier einen Streitfall geschaffen hat. Wenn es in der wissenschaftlichen Literatur weiterhin angehen sollte, daß man einem Autor 12 Jahre nach Veröffentlichung einer Entdeckung das Eigentumsrecht an dieser Entdeckung streitig macht, und zwar nicht etwa durch Beibringung veröffentlichter Beweisstücke, sondern lediglich unter Hinweis auf private Laboratoriums-Gespräche, so ist die Rechtssicherheit im Gebiete des geistigen Eigentums erschüttert und jeder Forscher Zeit seines Lebens Peinlichkeiten ausgesetzt, wie ich sie nun von seiten eines mir früher gutgesinnten Fachgenossen erfahren mußte.

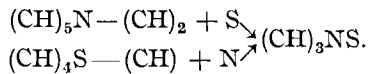
446. A. Hantzsch: *Über die Oxy-thiazole oder Thiazolone.*

(Eingegangen am 9. November 1927.)

Wie vielleicht kaum mehr allgemein bekannt ist, habe ich vor 40 Jahren nach meiner Synthese von Pyridin-Derivaten als Nachfolger Viktor Meyers, veranlaßt durch dessen kurz vorher erfolgte Entdeckung des Thiophens, das damals reizvolle Problem der Synthese derjenigen Schwefelverbindung in

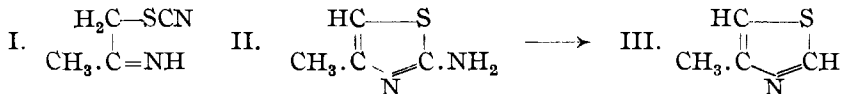
¹⁾ B. 60, 1554 [1927].

Angriff genommen, die der Prognose nach sich zum Pyridin ebenso verhalten sollte, wie das Thiophen zum Benzol, die also formell sowohl aus dem Pyridin als auch aus Thiophen folgendermaßen abgeleitet werden kann:



Dieses „Thiazol“ zeigte in der Tat die erwartete chemische „Mimicry“; wie das Thiophen dem Benzol, so ist das Thiazol dem Pyridin zum Verwechseln ähnlich.

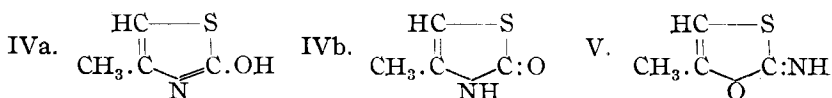
Zunächst gelang die Synthese des Methyl-thiazols aus dem Produkte der Reaktion zwischen Chlor-aceton und Bariumrhodanid, dem Rhodan-aceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SCN}$, und dem bei der Reaktion zwischen Chlor-aceton und 2 Mol. Ammoniumrhodanid entstehenden sog. Rhodanpropimin. Letzteres, dem von seinem Entdecker Tscherniac¹⁾ die Formel (I) beigelegt worden war, wurde von mir in der Erkenntnis, daß diese Auffassung mit seinen Eigenschaften nicht vereinbar war, im Jahre 1887²⁾ als Methyl-amino-thiazol von der Formel (II) dadurch erwiesen, daß es durch salpetrige Säure über ein nicht isolierbares Diazoniumsalz durch Kochen mit Alkohol in Methyl-thiazol (III) übergeht:



Ebenso erwies sich ein aus dem Rhodan-aceton entstehendes Isomeres, weiß es bei der Zinkstaub-Destillation ebenfalls in Methyl-thiazol übergang, als das dem obigen Methyl-amino-thiazol (II) analoge Methyl-oxy-thiazol (IVa).

Hierauf wurde auch das einfache Thiazol synthetisiert, indem das Chlor-aceton durch Dichlor-äther ersetzt wurde, der unter Abspaltung von Alkohol und Salzsäure in Monochlor-aldehyd übergeht, welch' letzterer mit Thio-harnstoff analog dem Chlor-aceton reagiert.

Auf diese Tatsachen habe ich deshalb zurückgreifen müssen, weil Tscherniac in einer von mir leider bis vor kurzem übersehenen Arbeit³⁾ nach 32 Jahren Folgendes nachgewiesen zu haben glaubt: Das Methyl-oxy-thiazol (IVa), das nach meiner Formulierung aus Rhodan-aceton $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SCN}$, in salzsaurer Lösung über ein durch Wasser-Aufnahme gebildetes Zwischenprodukt $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ entsteht, dessen Analogon ich mit Arapides in der Benzolreihe isoliert habe, soll nach Tscherniac ein Derivat eines sauerstoff-haltigen Ringes sein, das er „Methylrhodim“ (V) nennt. Allein dieser Stoff bleibt ein Thiazol-Derivat, nur daß er tautomer gemäß der dem Pyridon analogen Ketoformel als Methyl-thiazolon (IVb) reagiert: Denn Tscherniacs Formel ist, obgleich sie



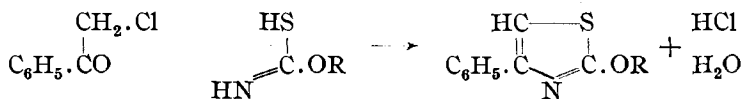
¹⁾ B. 16, 348 [1883].

²⁾ B. 20, 3120 [1887] und A. 250, 273 [1889].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 115, 1071 [1919].

anscheinend von ihm auch experimentell gestützt worden ist, nach den folgenden Versuchen unrichtig.

Meine Oxy-thiazol-Formel soll nach Tscherniac vor allem deshalb unhaltbar sein, weil es ihm nicht gelungen ist, aus diesem Stoff durch Behandlung seines Silbersalzes mit Methyljodid einen Sauerstoffäther darzustellen. Allein diese Sauerstoffäther, deren Isolierung aus Chlor-acetophenon und Xanthogenamiden, $\text{RO}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$, oder vielmehr aus deren tautomerer Form $\text{RO}\cdot\text{C}(\text{SH})\text{:NH}$ gemäß der Gleichung:



allerdings in einer mit Dr. Hubacher ausgeführten Arbeit⁴⁾ auch nicht gelang, entstehen vollkommen glatt bei Anwesenheit von Kaliumacetat, durch das die sonst freiwerdende und spaltend wirkende Salzsäure entfernt wird — aber nur bei Abwesenheit von Alkohol. Diese Äther lassen sich durch verd. Salzsäure glatt zu Methyl-oxy-thiazol verseifen. Außerdem entsteht der Methyläther, ganz analog wie der Sauerstoffäther des Pyridons, durch Einwirkung einer ätherischen Diazo-methan-Lösung auf das in Methylalkohol gelöste Thiazolon. Hiermit ist Tscherniacs Formel schon deshalb erledigt, weil sich von seinem „Methylrhodim“ überhaupt keine Sauerstoffäther ableiten lassen und der isomere Stickstoffäther des „Methylrhodims“ bei der Spaltung Methylamin liefern müßte.

Weiter behauptet Tscherniac, weil von meinem damaligen Mitarbeiter L. Arapides aus einem wohl überwiegend aus Rhodan-aceton bestehenden Rohprodukt das Methyl-thiazol durch Reduktion mit Zinkstaub erhalten worden ist, daß das Methyl-oxy-thiazol, eben weil es angeblich Methylrhodim sein soll, sich hierbei überhaupt nicht als solches reduzieren lasse. Allerdings dürfte das ölige Produkt, das Arapides damals reduziert hatte, zum großen Teil Rhodan-aceton gewesen sein; jedenfalls kann aber Tscherniac seine Anzweiflung nicht experimentell auf ihre Berechtigung geprüft haben. Denn er hätte sich alsdann leicht davon überzeugt, daß sie gegenstandslos ist, da nach Versuchen von Hrn. H. Schwaneberg reines Methyl-oxy-thiazol, ebenso wie reines Rhodan-aceton, bei der Zinkstaub-Destillation, neben harzigen Zersetzungsprodukten, Methyl-thiazol erzeugt.

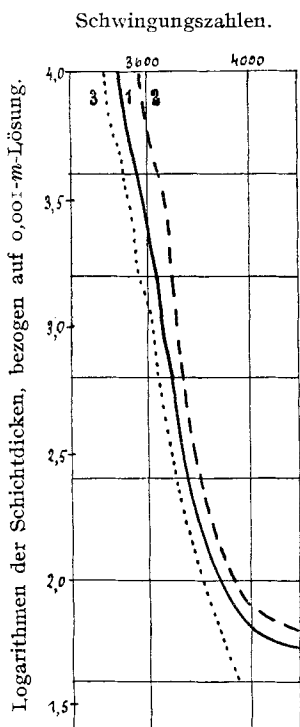
Unrichtig ist auch Tscherniacs Ansicht, daß die fragliche Substanz (das Methyl-oxy-thiazol) keine Tautomerie-Erscheinungen zeigen soll. Allerdings wäre Tautomerie bei seinem angeblichen „Methylrhodim“ unmöglich. Sie existiert aber dennoch und wird dadurch zu einem weiteren Beweis für die Unrichtigkeit seiner Behauptung; denn vom Oxy-thiazol müssen sich, wie von allen tautomeren Stoffen mit der Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ bzw. $-\text{C}(\text{OH})\text{:N}-$, zwei isomere Äther ableiten lassen, und diese sind nunmehr auch bekannt: Erstens die bereits von mir mit Dr. Hubacher⁵⁾ mittels Methyljodids und neuerdings von Tscherniac⁶⁾ mittels Dimethylsulfats erhaltenen *N*-Methyläther; zweitens aber auch die bereits oben erwähnten *O*-Äther.

4) A. 259, 249 [1890].

5) A. 259, 250 [1890].

6) Journ. chem. Soc. London 115, 1076 [1919].

Durch Vergleich dieser isomeren Äther mit ihrer Muttersubstanz ergibt sich aber auch, daß diese in festem Zustand nicht nach der bisher üblichen



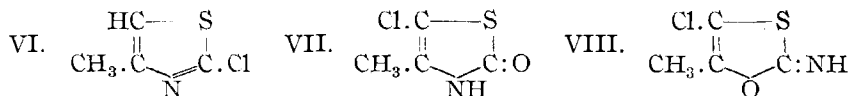
1. Methyl-oxy-thiazol }
Methyl-thiazolon } in CH_3OH
2. *O*-Methyläther
3. *N*-Methyläther

Phosphorpentachlorid, durch welche die 1,2-Pyridone in Chlorpyridine übergeführt werden, ergibt nicht analog Chlor-thiazol von der Formel (VI), sondern ein Chlor-thiazolon von der Formel (VII). Aber obgleich ich schon mit Schatzmann⁷⁾ nachgewiesen habe, daß „Phenyl-oxy-thiazol“, d. i. Phenyl-thiazolon, mit PCl_5 durch einfache Chlorierung in Phenyl-chlor-thiazolon, also nicht in Phenyl-chlor-thiazol verwandelt wird, hat Tscherniac aus seinen gleichfalls erfolglosen Versuchen, das Methyl-thiazolon durch PCl_5 in Methyl-chlor-thiazol zu verwandeln, also aus dem Versagen der Hydroxyl-Reaktion, ohne das Resultat meiner früheren Versuche zu beachten, dem so erhaltenen Stoff die Formel eines chlorierten Methylrhodims (VIII) zuerteilt, die auch deshalb nicht richtig ist, weil sich dieses Chlorderivat nicht nur in Alkalien und Soda, sondern sogar in Bicarbonat löst und daraus beim raschen Ansäuern unverändert wieder ausfällt — welches letzteres Verhalten bekanntlich keine Iminverbindung mit der Gruppe $>\text{C}:\text{NH}$ zeigt.

⁷⁾ A. 261, 17 [1891].

Formel ein Oxy-thiazol (IVa), sondern ein Keto-thiazolin (IVb) ist, weil sie wie der *N*-Methyläther fest, also nicht wie der *O*-Methyläther flüssig ist. Daß die Ketoform aber in alkoholischer Lösung in ein Keto-Enol-Gleichgewicht übergeht, ergibt sich nicht nur aus ihrer nur der Enolform zukommenden Überführbarkeit in den *O*-Methyläther durch Diazo-methan in Methylalkohol, sondern auch aus der optischen Analyse, denn nach nebenstehender Tafel liegt die Absorptionskurve der alkoholischen Lösung zwischen der des *O*-Äthers und der des *N*-Äthers. Dagegen reagieren die Lösungen des Thiazolons in Chloroform langsamer und die in Benzol und Äther kaum merklich mit Diazo-methan — ein weiterer Beweis dafür, daß das Thiazolon wenigstens in den letzterwähnten Medien nur spurenweise zu Oxy-thiazol enolisiert ist.

Auch die weitere Behauptung Tscherniacs, daß „der fragliche Stoff weder eine Keton- noch eine Alkohol-Natur zeigen soll“, ist bereits danach teils unrichtig, teils mit der Thiazolformel in vollkommener Übereinstimmung; denn das Thiazolon löst sich wie die Pyridone in Alkalien zu den den Oxy-pyridin-Salzen analogen Oxy-thiazol-Salzen; und wenn es die normalen Keton-Reaktionen nicht zeigt, so ist das nicht auffallend, sondern selbstverständlich, da bekanntlich alle Verbindungen mit der Gruppe $-\text{CO}.\text{NH}-$ sich ebenso verhalten. Nur die Reaktion mit



Da Phosphorpentachlorid hier wegen seines Zerfalles in Trichlorid und Chlor chlorierend wirkt, war zu erwarten, daß durch Phosphoroxychlorid das Methyl-oxy-thiazol in Methyl-chlor-thiazol umgewandelt werde. Dies ist in der Tat der Fall, wie im Versuchsteil gezeigt werden wird. Dasselbst wird auch nachgewiesen werden, daß Tscherniac mit Unrecht auch die weiteren Angaben von Arapides und mir bestritten hat, daß Rhodan-aceton durch Salzsäure zu Methyl-oxy-thiazol isomerisiert werde. Dies soll nur durch Alkalien bewirkt werden.

Nach alledem ist es sehr bedauerlich, daß Tscherniac diese und seine vorher berichtigten Behauptungen nicht durch leicht anzustellende Versuche auf ihre Richtigkeit geprüft hat. Denn seine angeblichen Korrekturen meiner Arbeiten sind unrichtig. Richtig ist nur, daß nicht das Methyl-oxy-thiazol, sondern nur das Rhodan-aceton durch Anilinbasen in phenylierte Amino-thiazole übergeht. Doch ist diese durch Verwendung unreinen, noch Rhodan-aceton enthaltenden Methyl-oxy-thiazols verursachte irrige Angabe, wonach letzteres analog durch Ammoniak in Methyl-amino-thiazol übergehen sollte⁸⁾, bereits ein Jahr später⁹⁾ von mir dahin berichtet worden, daß diese Reaktion nur dem Rhodan-aceton zukommt, wobei es nur als selbstverständlich unterlassen worden ist, hinzuzufügen, daß dasselbe auch für die Reaktion mit primären Aminen gilt.

Beschreibung der Versuche.

Rhodan-aceton

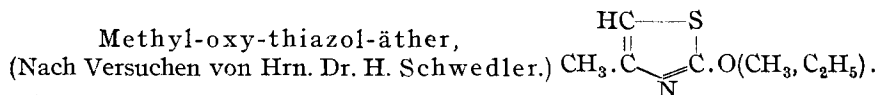
wird aus reinem Chlor-aceton und überschüssigem Rhodanbarium, unter Zusatz von etwas Alkohol, am besten erhalten, wenn man dieses Gemisch unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag lang bis zum Verschwinden des stechenden Chlor-aceton-Geruchs stehen läßt. Der Fortgang der Reaktion ist hierbei dadurch zu verfolgen, daß die großen Bariumrhodanid-Krystalle verschwinden und dafür ein feines Pulver von Bariumchlorid ausgefallen ist. Aus dem alsdann mit Wasser versetzten Gemisch wird durch wiederholte Extraktion mit Äther, Waschen des Äthers mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium das Rhodan-aceton nicht als bräunliches, sondern als gelbliches Öl gewonnen, das erst beim Stehen an der Luft bräunlich wird. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig.

Die Isomerisation von Rhodan-aceton zu Methyl-thiazolon vollzieht sich in einer Lösung von konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, aber beim Kochen sehr rasch ohne Verharzung vollkommen glatt; in einer Lösung von verd. Säure muß natürlich längere Zeit gekocht werden. Stets wird aber durch Ausäthern der mit Salzsäure gekochten Lösung ein nur schwach gelbliches Methyl-thiazolon gewonnen, das schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 102° schmilzt. Die irrige Behauptung Tscherniacs, daß verd. Salzsäure überhaupt nicht auf Rhodan-aceton einwirken soll, kann nur dadurch erklärt werden, daß er die

⁸⁾ B. 20, 3129 [1887].

⁹⁾ A. 249, 21 [1888].

Lösung nur kurze Zeit erwärmt hat. Eine Verharzung findet nur statt, wenn man Rhodan-aceton mit so wenig Salzsäure kocht, daß nicht alles gelöst wird. Auch daß nach Tscherniac nur durch Alkalien die Umwandlung erfolgen soll, ist zu berichtigen; denn dasselbe Präparat von Rhodan-aceton, das durch Salzsäure glatt umgelagert wird, bräunt sich durch Natronlauge und auch durch Sodalösung schon in der Kälte, wird also merklich verharzt und liefert nur unreine Präparate von Oxy-thiazol. Auch schon durch Bicarbonat, das Tscherniac zur Darstellung von Methyl-oxy-thiazol aus Chlor-aceton und Kaliumrhodanid verwendet hat¹⁰⁾, findet eine so starke Verharzung statt, daß Tscherniac nur 41% Methyl-oxy-thiazol erhielt, während bei Umwandlung durch Kochen mit konz. Salzsäure die Ausbeute doppelt so groß ist.



Bei Nacharbeitung der von Dr. Hubacher ausgeführten Reaktion zwischen Xanthogenamiden und Chlor-aceton wurden erwartungsgemäß dessen Beobachtungen bestätigt: Methyl- und Äthyl-xanthogenamid lösen sich in der äquivalenten Menge von reinem Chlor-aceton unter Abkühlung; das Gemisch reagiert bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam, aber schon bei gelindem Erwärmen unter Aufsieden so rasch, daß es beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, die im wesentlichen aus fast reinem Methyl-oxy-thiazol besteht, das nur aus den *O*-Äthern durch die spaltend wirkende Salzsäure entstanden sein kann. Diese Reaktion verläuft so glatt, daß sie als bequemste Darstellungsmethode des Oxy-thiazols gelten kann, indem man Chlor-aceton und Xanthogenamid in Alkohol kocht, den Alkohol verdunstet und aus Ligroin mit Tierkohle umkrystallisiert. Verhindert man aber das Auftreten von freier Salzsäure durch Zusatz von Kaliumacetat ohne Zusatz von Alkohol, so bilden sich diese *O*-Äther vollkommen glatt, entsprechend folgender Vorschrift zur

Darstellung von Methyl-4-äthoxy-2-thiazol.

20 g Chlor-aceton und 22.7 g Äthyl-xanthogenamid werden mit etwa 30 g trockenem Kaliumacetat gemischt und am Rückflußkühler bis zum Eintritt der Reaktion erwärmt. Nach deren Vollendung wird die gelbe, zähe Masse mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene und mit Äther aufgenommene gelbliche Öl wird beim Destillieren farblos und siedet unter 15 mm Druck bei 71–72°.

4.360 mg Sbst.: 7.010 mg BaSO₄. — 6.150 mg Sbst.: 0.514 ccm N (22°, 760 mm).
C₈H₉ONS. Ber. S 22.4, N 9.8. Gef. S 22.1, N 9.7.

Methyl-4-methoxy-2-thiazol,

ganz analog von Hrn. H. Schwaneberg aus Methyl-xanthogenamid, anfangs als gelbes Öl, durch mehrmalige Destillation im Vakuum auch farblos erhalten, siedet unter 18 mm Druck bei 59–60° und zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Quecksilberchlorid erzeugt

in einer alkoholischen Lösung von Methoxy-methyl-thiazol ein in viel Alkohol lösliches, bei 123—124⁰ schmelzendes Doppelsalz.

4.220 mg Sbst.: 7.140 mg CO₂, 2.240 mg H₂O. — 5.250 mg Sbst.: 8.850 mg CO₂, 2.570 mg H₂O.

C₅H₇ONS. Ber. C 46.47, H 5.46. Gef. C 46.14, 45.96, H 5.94, 5.48.

Derselbe *O*-Äther wurde auch durch Methylierung des Methyl-thiazolons mit Diazo-methan in der üblichen Weise in Lösungen von Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol dargestellt. Aber obgleich stets ein großer Überschuß von Diazo-methan angewandt wurde, war die Reaktion doch in keinem Falle vollständig, wenn auch die Geschwindigkeit der Einwirkung sehr verschieden war; denn die Lösung in Alkohol entwickelte sofort lebhaft Stickstoff; die Lösung in Chloroform wurde in einem Tag farblos, während in Äther und Benzol nach 2 Tagen die gelbe Farbe noch nicht vollständig verschwunden war. Der gebildete *O*-Äther wurde nach Verdunsten des Lösungsmittels durch Wasserdampf übergetrieben, und durch seine Mercurichlorid-Verbindung vom Schmp. 123⁰ als solcher identifiziert. Im Rückstand der Wasserdampf-Destillation war in jedem Fall unverändertes Methyl-thiazolon enthalten.

Beide *O*-Äther haben einen charakteristischen, aber nicht unangenehmen Geruch und sind wie die *O*-Äther aus Pyridon flüchtig. Von den isomeren *N*-Äthern unterscheiden sie sich auch chemisch sehr deutlich. Sie werden aus ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoff als farblose Salze gefällt, die aber bereits bei weiterem Einleiten gelb werden und verschmieren. Das Hydrochlorid des *O*-Methyläthers schmilzt bei 78⁰ unter Entwicklung von Methylchlorid; denn bei weiterem Erwärmen erstarrt die Schmelze wieder, um bei 100⁰, dem Schmelzpunkt des Methyl-thiazolons, nochmals zu schmelzen. Dieselbe Umwandlung findet auch beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator in wenigen Tagen statt. Gegen Alkalien sind die *O*-Äther selbst beim Kochen beständig.

Die *N*-Äther dagegen geben zwar in ätherischer Lösung auch Hydrochloride, von denen das des *N*-Methyläthers bei 109⁰ unter Abspaltung von HCl schmilzt. Sie werden aber durch überschüssige Salzsäure nicht zersetzt, sondern sind ziemlich hygroskopisch und verlieren an der Luft ihren Chlorwasserstoff. Wieder im Unterschied von den *O*-Äthern werden die *N*-Alkyl-Thiazolone beim Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von Alkylaminen, aber auch unter Verharzung zersetzt. Mit Quecksilberchlorid geben Methyl-thiazolon und sein *N*-Methyläther Doppelsalze, die beide unscharf bei ca. 180⁰ unter Zersetzung schmelzen.

Das Hydrochlorid des ursprünglichen Methyl-thiazolons ist wegen seiner großen Hygroskopizität schwer zu isolieren. Es fällt nur aus einer absolut ätherischen, gegen die Außenluft abgeschlossenen Lösung nieder und zerfließt an der Luft momentan; aus der so erhaltenen Lösung krystallisiert alsbald das freie Methyl-thiazolon wieder aus.

Methyl-4-thiazol aus Methyl-4-thiazolon-2 und Rhodan-aceton.

Die von Tscherniac bestrittene Reduktion des Methyl-thiazolons zu Methyl-thiazol wurde von Hrn. H. Schwaneberg mehrere Male mit einem reinen Präparat vom Schmp. 102⁰ ausgeführt. Nach Verreiben mit der 10-fachen Menge Zinkstaub wurde die Masse vorsichtig im Wasserstoffstrom erhitzt. Das gelbe, ölige, unangenehm riechende Destillat wurde in verd. Salzsäure aufgefangen, durch etwas Tierkohle von harzigen Produkten

befreit, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. In diesem Destillat, das neben Ammoniak das Methyl-thiazol enthielt, wurde letzteres durch Übersättigen mit Kali in öligen Tröpfchen mit täuschend ähnlichem Pyridin-Geruch abgeschieden. Durch Quecksilberchlorid wurde das HgCl_2 -Doppelsalz aus essigsaurer Lösung abgeschieden, wobei die durch das gleichzeitig entstandene Ammoniak gebildete Aminoverbindung $\text{H}_2\text{N.HgCl}$ gelöst bleibt. Durch dessen bei 144° liegenden Schmp. und durch Überführung in das bei 173° schmelzende Pikrat wurde es mit dem aus Methyl-4-amino-2-thiazol durch Diazotierung erhaltenen Methyl-4-thiazol identifiziert.

Daß reines Rhodan-aceton durch Zinkstaub unter gleichen Bedingungen sich ebenfalls reduzieren läßt und die gleiche Base gibt, wurde außerdem noch festgestellt; beide Mercurichlorid-Doppelsalze und Pikrate waren identisch. Somit isomerisiert sich Rhodan-aceton unter diesen Bedingungen, allerdings wohl unter Mitwirkung des in geringen Mengen vorhandenen Wassers, vorher zu Methyl-thiazolon. Die Ausbeute, die schon bei der Reduktion des Oxy-thiazols nicht gut ist, war beim Rhodan-aceton noch ungünstiger. Der größte Teil des Ausgangsmaterials wird durch Entschwefelung zerstört; außerdem verharzt das Rhodan-aceton teilweise.

Einwirkung von Phosphorhaloiden auf Methyl-4-
thiazolon-2: Methyl-4-chlor-2-thiazol, $\text{HC}-\text{S}$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{Cl}$

wird nach Hrn. H. Schwaneberg folgendermaßen erhalten: Eine Lösung von Methyl-thiazolon in der ca. 10-fachen Menge Phosphoroxychlorid wird etwa 20 Min. am Rückflußkühler gekocht, wobei unter Bräunung Chlorwasserstoff entweicht, alsdann auf Eis gegossen und unter Kühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das als braunes Öl ausgeschiedene Methyl-chlor-thiazol geht mit Wasserdampf fast farblos über, wird mit Natronlauge gewaschen, mit Äther aufgenommen und über Natron getrocknet; es siedet unter gewöhnlichem Druck bei $164-165^\circ$ und ist identisch mit dem von Tscherniac aus Rhodan-aceton und Chlorwasserstoff dargestellten Methyl-chlor-thiazol.

Methyl-4-chlor-5-thiazolon-2, $\text{Cl} \cdot \text{C}-\text{S}$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{O}$

Diese von Tscherniac aus Methyl-thiazolon durch Phosphorpentachlorid erhaltene und von ihm für „Methylchlorrhodim“ (VIII) gehaltene Verbindung wird in besserer Ausbeute und nicht bräunlich, sondern farblos erhalten, wenn man Methyl-thiazolon in wenig Phosphoroxychlorid löst, dann Phosphorpentachlorid in kleinem Überschuß hinzufügt, mit Äther verdünnt und 1 Stde. am Rückflußkühler erwärmt. Die ätherische Lösung wird auf Eis gegossen, im Scheidetrichter mit Wasser durchgeschüttelt und verdunstet. Sie hinterläßt gelbe Krystalle, die aus Wasser, Benzol aber am besten aus Ligroin umkrystallisiert werden können. Nur aus dem letzteren Medium wurden sie durch Entfärben mit Tierkohle in blendend weißen Blättern vom Schmp. 140° erhalten.

4.845 mg Sbst.: 5.690 mg CO_2 , 1.160 mg H_2O . — 3.062 mg Sbst.: 0.252 ccm N (20° , 750 mm). — 3.438 mg Sbst.: 0.282 ccm N (21° , 750 mm). — 7.370 mg Sbst.: 7.200 mg AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{ONSCl}$. Ber. C 32.09, H 2.70, N 9.37, Cl 23.71.
Gef. „ 32.03, „ 2.68, „ 9.46, 9.40, „ 24.16.

Dieses Präparat ist danach vollkommen rein; es behält seinen Schmp. von 140° auch bei wiederholtem Umkrystallisieren bei, was deshalb zu betonen ist, weil das von Tscherniac durch Umkrystallisieren aus Benzol erhaltene, braune Produkt, von dem nur eine Schwefel-Bestimmung ausgeführt worden ist, nach seiner Angabe erst bei 144° schmelzen soll, obgleich es schon wegen seiner braunen Farbe nicht rein gewesen sein kann.

447. W. Ipatiew und A. Petrow: Über pyrogenetische Zersetzung cyclischer Ketone.

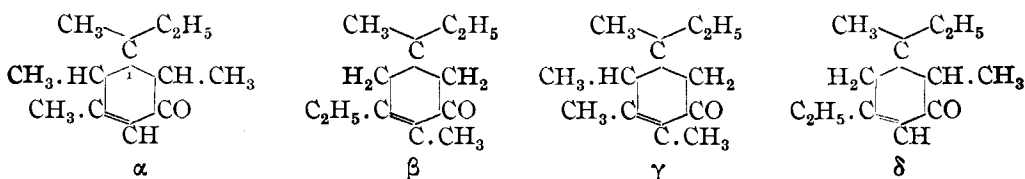
[Ans d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]

(Eingegangen am 1. November 1927.)

In früheren Abhandlungen¹⁾ untersuchten wir die Zersetzung der wichtigsten Repräsentanten der Ketone mit offener Kette, des Acetons, des Acetophenons und des Benzophenons, sowie eines cyclischen ungesättigten Ketons, des Isophorons, beim Erhitzen auf 500—550° in Gegenwart von Tonerde als Katalysator. In der vorliegenden Arbeit setzten wir uns zum Ziel, die pyrogenetische Umwandlung des durch Kondensation des Methyl-äthyl-ketons entstehenden Analogons des Isophorons, des Homo-isophorons, sowie cyclischer Ketone anderer Art, mit Doppelbindungen in der Seitenkette, endlich gesättigter cyclischer Ketone zu verfolgen. In einem Hochdruck-Apparat wurden in Gegenwart von Eisenoxyd erhitzt: Homo-isophoron, 1-Methyl-cyclohexanon-2 und Pulegon. Phenole wurden dabei erhalten aus Homo-isophoron und aus Pulegon. Das Methyl-cyclohexanon erlitt nur die gewöhnliche, den cyclischen Ketonen eigentümliche, pyrogenetische Zersetzung im Sinne der zweiten Richtung, unter Abspaltung der CO-Gruppe und Bildung von Kohlenwasserstoff-Gemischen; Phenol-Bildung fand hierbei nicht statt. Diese Ergebnisse bestätigen unsere frühere Anschauung über den Mechanismus der Bildung von Phenolen aus Ketonen, nämlich, daß sie ihren Verlauf über die desmotrope Enol-Form als Zwischenstadium nimmt, wobei zur Ermöglichung der Phenol-Bildung das zu pyrogenesierende cyclische Keton eine Doppelbindung enthalten muß. Wie der mit Pulegon ausgeführte Versuch zeigt, kann hierbei die Doppelbindung auch außerhalb des Ringes sich befinden; in diesem Falle verschiebt sich wahrscheinlich die Doppelbindung unter dem Einfluß des Erhitzens und des Katalysators zunächst in den Ring.

Katalytische Zersetzung des Homo-isophorons.

Zum Unterschied vom Isophoron sind beim Homo-isophoron nicht nur eine, sondern 4 isomere Formen (α , β , γ und δ) theoretisch denkbar, wobei die durch Kondensation des Methyl-äthyl-ketons unter dem Einfluß von NaNH_2 erhältlichen Isomeren, wie in der früheren Abhandlung gezeigt wurde, durch Destillation nicht getrennt werden können.



¹⁾ B. 60, 753, 1956 [1927].