

Zimmertemperatur wird mit Salzsäure auf $pH\ 5$ gebracht und unverbrauchte Dithioameisensäure abfiltriert. Aus dem nach dem Abdampfen i.Vak. verbleibenden kryst. Rückstand wird das Kaliumsalz des Thioformyl-leucins mit warmem Amylalkohol extrahiert und mit Äther ausgefällt; aus heißem Amylalkohol wird umkrystallisiert.

$C_7H_{12}O_2NSK$ (213.3) Ber. N 6.57 S 15.03 Gef. N 6.50 S 14.67.

Die freie Säure wird durch Ansäuern der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes, Ausäthern und Umkrystallisieren des Rückstandes der äther. Lösung erhalten; Schmp. 87–89° (Zers.).

$C_7H_{13}O_2NS$ (175.2) Ber. C 47.97 H 7.48 N 8.00 S 18.37

Gef. C 47.96 H 6.45 N 8.08 S 17.82.

Beim Erhitzen einer salzsauren Lösung wird Schwefelwasserstoff abgespalten. Hippursäure und Acetamid reagieren nicht mit Dithioameisensäure.

Desaminoproteine: Die Desamino-Derivate der Gelatine, des Serumalbumins, Caseins, Edestins und Zeins wurden nach gebräuchlichen Verfahren gewonnen. Ihr Verhalten und ihre Zusammensetzung ist im theoret. Teil erwähnt. Sie wurden in üblicher Art mit Dithioameisensäure umgesetzt und ergaben eine ihrer Nitrosierung entsprechende Schwefelaufnahme.

N-Thioformyl-*N,N'*-dimethyl-*p*-phenylendiamin (II); 0.8 g salzsaures *p*-Nitroso-*N,N*-dimethyl-anilin (I) werden in einer Lösung von 0.35 g Kaliumcarbonat in 50 ccm 80-proz. Methanol gelöst und 0.5 g dithioameisensaures Kalium hinzugegeben. Die intensiv gefärbte Lösung hellt sich bald unter Abscheidung des farblosen Reaktionsproduktes auf. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird abgesaugt und der Niederschlag 3mal aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; Schmp. 184° (Zers.).

$C_9H_{12}N_2S$ (180.3) Ber. C 59.96 H 6.71 N 15.54 S 17.78

Gef. C 59.75 H 6.59 N 15.58 S 17.73.

1 g *asymm.* Dimethyl-*p*-phenylendiamin-dihydrochlorid wird mit 0.75 g Kaliumcarbonat in 50 ccm Wasser gelöst; hierzu werden 0.6 g Kaliumdithioformiat gegeben. Nach kurzer Zeit fällt das Reaktionsprodukt aus, das nach 2 Stdn. abgesaugt und wie oben gereinigt wird. Die analytische Zusammensetzung und die Schmelzpunkte beider Stoffe sind identisch; der Misch-Schmelzpunkt zeigt keine Erniedrigung.

24. Otto Dann: Die Ultraviolettabsorption des Dibromids und des Tetrabromids von Diphenylhexatrien (III. Mitteil. zur Kenntnis der Anlagerung von Brom an Triene).

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 15. Juni 1948.)

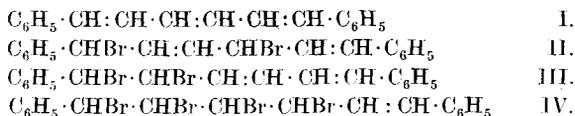
Auf Grund der gemessenen Ultraviolettabsorption besitzt das Dibromid des 1.6-Diphenyl-hexatriens-(1.3.5) von R. Kuhn u. A. Winterstein die Struktur eines 1.2-Dibrom-1.6-diphenyl-hexadiens-(3.5) und das Tetrabromid die Struktur eines 1.2.3.4-Tetrabrom-1.6-diphenyl-hexens-(5).

Der Bau der bekannten Anlagerungsprodukte von Brom und Wasserstoff an Diene und Triene wird unter dem Gesichtspunkt der Ultraviolettabsorption einheitlich zusammengefaßt.

Aus Hydrocinnamoin, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, und Phosphortribromid sowie aus 1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5) (I) und 1 Mol. Brom stellten R. Kuhn u. A. Winterstein dasselbe Dibromid dar; es lieferte beim Ozonabbau regelmäßig 1 Mol. Benzoesäure¹⁾. Eine symmetrische Bindung der beiden Bromatome an Diphenylhexatrien in 1.6- oder 3:4-Stellung war damit ausgeschlossen. Da trotz vieler Mühe kein weiteres Spaltstück, vor allem kein α -Brom-zimtaldehyd, herausgearbeitet werden konnte, ließ sich zwischen den übrigbleibenden unsymmetrischen Möglichkeiten einer 1.4- (II) oder einer 1.2-Anlagerung (III) nicht entscheiden. Angesichts der Ozonspaltung

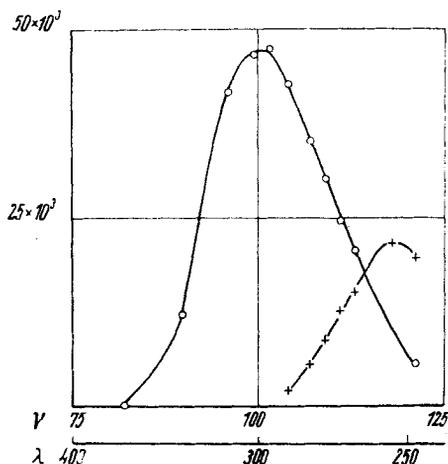
¹⁾ Helv. chim. Acta **11**, 128 [1928].

des Dibromids von 1.4-Diphenyl-butadien, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, bei welcher F. Straus²⁾ „als Resultat vieler Versuche“ und durch „Einhalten subtiler Bedingungen“ bis zu 61% d. Th. α -Brom-zimtaldehyd gefaßt hatte, war für das Dibromid von Diphenylhexatrien die Formel II wahrscheinlicher als III erschienen¹⁾.



Zwischen II und III konnte das Absorptionsspektrum im ultravioletten Bereich (UV) entscheiden³⁾: Die langwelligste Bande von III sollte das konjugierte System des 1-Phenyl-butadiens, $H_2C : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, erkennen lassen, während II kurzwelliger absorbieren sollte.

Für das Tetrabromid, welches aus Diphenylhexatrien und 2 Mol. Brom erhalten worden war¹⁾, lag unter den 3 möglichen Stellungsisomeren dasjenige der Formel IV nahe. Es sollte ähnlich wie Styrol, $H_2C : CH \cdot C_6H_5$, absorbieren.



Abbild. Lichtabsorptionskurven des Dibromids*) von Diphenylhexatrien in Tetrachlorkohlenstofflösung —o—o— und des Tetrabromids**) in Chloroformlösung —x—x—.

Abzissen: Frequenzen $\times 10^{-13}$; Wellenlängen in $m\mu$.

Ordinaten: $(2.3/c \times d) \log J_0/J$ (c in Mol/l, d in cm).

*) Das Präparat schmolz ab 110° im Berl-Block erhitzt unter Zersetzung um 117° , (unkorr.).

**) Das Präparat schmolz ab 170° im Berl-Block erhitzt unter Zersetzung zwischen 186 und 198° , (unkorr.).

Die langwelligsten Absorptionsmaxima
des Dibromids ($\lambda = 296 m\mu$, $\kappa = 48 \times 10^3$ in Tetrachlorkohlenstoff) und des
Tetrabromids ($\lambda = 254 m\mu$, $\kappa = 22 \times 10^3$ in Chloroform)
ordnen sich den Maxima des
Phenylbutadiens ($\lambda = 280 m\mu$, $\kappa = 56 \times 10^3$ in Hexan⁴⁾)
und des Styrols ($\lambda = 245 m\mu$, $\kappa = 35 \times 10^3$ in Hexan⁴⁾) zu.

²⁾ B. 42, 2866 [1909].

³⁾ O. Dann, B. 80, 427 u. 435 [1947] (I. u. II. Mitteil.).

⁴⁾ A. Smakula, Angew. Chemie 47, 657 [1934].

Das Dibromid von I besitzt demnach die Struktur III eines 1.2-Dibrom-1.6-diphenyl-hexadiens-(3.5) und das Tetrabromid die Struktur IV eines 1.2.3.4-Tetrabrom-1.6-diphenyl-hexadiens-(5). Daß die Absorptionsmaxima der Bromide gegen diejenigen der Vergleichs-Kohlenwasserstoffe nach Rot verschoben und niedriger liegen, ist in Anbetracht der Substituenten zu erwarten³⁾.

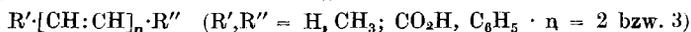
Die erfolglose Suche¹⁾ nach α -Brom-zimtaldehyd beim Ozonabbau des Dibromids III muß auf die Aufnahme von 2 Mol. Ozon zurückgeführt werden. Anscheinend zersetzt sich im Laufe der Aufarbeitung des Diozonids das zu erwartende Dibromid des Zimtaldehyds noch leichter zur Säure und weiter zu ω -Brom-styrol als bei der Ozonspaltung des Dibromids von 1.4-Diphenyl-butadien, bei welcher F. Straus²⁾ Ausbeuten von nur 4% d. Th. an α -Brom-zimtaldehyd erhielt, wenn mehr als 1 Mol. Ozon durchgeleitet wurde.

Nachdem R. Kuhn u. A. Winterstein¹⁾ das Dibromid des Diphenylhexatriens mit Bleiacetat in ein Gemisch von drei 1.6-Diphenyl-hexadiendiolen zurückverwandeln konnten, unter denen eines sowohl durch sein UV-Absorptionsspektrum⁴⁾ als auch durch die Synthese⁵⁾ sich als 1.6-Diphenyl-hexadien-(2.4)-diol-(1.6) herausstellte, darf jetzt zum mindesten für eines der beiden restlichen unaufgeklärten Dirole die Struktur eines nicht umgelagerten 1.6-Diphenyl-hexadien-(3.5)-diols-(1.2) vermutet werden.

Die Dibromide, welche sich mit Phosphortribromid aus den Glykolen Hydrocinnamoin, Erythrol, $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, und Divinylglykol, $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, unter Allyl-Umlagerung bilden, entstehen auch bevorzugt durch Bromaddition an die Kohlenwasserstoffe Diphenylhexatrien¹⁾ Butadien⁶⁾ und Hexatrien^{7,8)}.

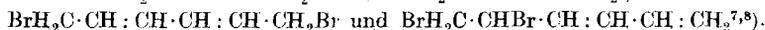
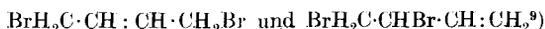
Beziehungen zwischen dem Bau der Anlagerungsprodukte von Brom und Wasserstoff an Diene und Triene und ihrer UV-Absorption.

Bemerkenswert einfach läßt sich die mannigfaltige Anlagerung von Brom an die gut untersuchten, unverzweigten Diene und Triene



unter dem Gesichtspunkt der Lichtabsorption beschreiben: es sind ausschließlich die partiellen Bromierungsprodukte mit der längsten Konjugation, d.h. mit dem langwelligsten Absorptionsmaximum erhalten worden.

Für Diene und Triene mit beiderseits gesättigten Endgruppen bestehen zwei Möglichkeiten mit gleichlanger Konjugation: es können die unsymmetrischen α,β -Dibromide und die durch Allyl-Umlagerung daraus ableitbaren, begünstigten, symmetrischen α,ω -Dibromide vorliegen. Für $\text{R}', \text{R}'' = \text{H}$ bilden sich beide Typen nebeneinander:



³⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, B. **71**, 1889 [1938].

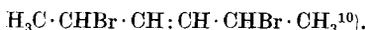
⁶⁾ Ch. Prévost, Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 1292 [1926].

⁷⁾ Ch. Prévost, Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 458 [1927]; Ann. Chim. [10] **10**, 356 [1927].

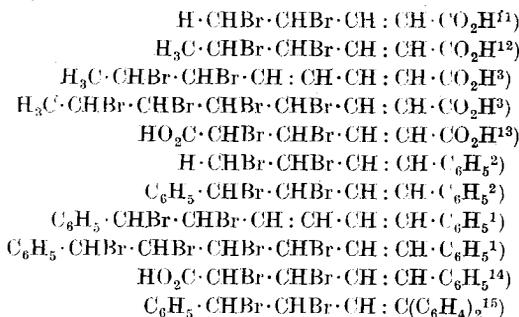
⁸⁾ E. H. Farmer, B. D. Laroia, T. M. Switz u. J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **1927**, 2937.

⁹⁾ E. H. Farmer, C. D. Lawrence u. J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **1928**, 729.

Für R' , $R'' = \text{CH}_3$ erhält man nur das symmetrische Dibromid



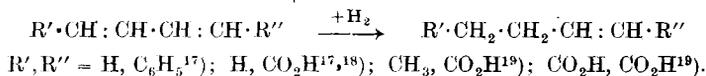
Bei ungesättigten Endgruppen R' , $R'' = \text{CO}_2\text{H}$, C_6H_5 kann nur mehr 1 Struktur die langwelligste Lichtabsorption besitzen:



Hinsichtlich der beiden letzten Beispiele haben R. Kuhn u. A. Winterstein¹⁶⁾ gezeigt, daß als Endgruppe von Polyenen der Biphenylen-Rest das Absorptionsmaximum viel weiter nach dem Langwelligen hin verschiebt als der Phenyl-Rest, und dieser weiter als die Carboxygruppe (Styrol: $\lambda_{\text{Max.}} = 245 \text{ m}\mu^4$); Crotonsäure: $\lambda_{\text{Max.}} = 208 \text{ m}\mu^4$).

Nun befriedigen die Ausbeuten bei der partiellen Bromierung der betrachteten Diene und Triene in manchen Fällen nicht. Die bisher ausschließlich erhaltenen, teilweise recht empfindlichen Bromide mit durchgehender Konjugation zeichnen sich nicht nur vor häufig sicher noch in den Mutterlaugen vorhandenen stereoisomeren Bromiden durch geringere Löslichkeit sowie höheren Schmelzpunkt aus, sondern sie würden sich in diesen Eigenschaften nach dem Vorbild der Dihydroverbindungen wahrscheinlich auch vor etwaigen stellungsisomeren, vermutlich sehr umlagerungsreudigen Bromiden mit unterbrochener Konjugation auszeichnen, deren Vorkommen sich bisher nicht mit wünschenswerter Genauigkeit ausschließen läßt.

Nicht nur durch Brom, sondern auch durch katalytisch erregten Wasserstoff werden Diene partiell so abgesättigt, daß die Verbindungen mit durchgehender Konjugation als Hauptreaktionsprodukte entstehen:



Selbst die Amalgamhydrierung schließt sich von dem Prinzip der durchgehenden Konjugation nicht aus. Von der Elektronentheorie der Bindung

¹⁰⁾ P. Duden u. R. Lemme, B. **35**, 1335 [1902]; E. H. Farmer, C. D. Lawrence u. W. D. Scott, Journ. chem. Soc. London **1930**, 510.

¹¹⁾ E. H. Farmer u. A. T. Healey, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1062; I. E. Muskat, B. C. Becker u. J. S. Lowenstein, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 326 [1930].

¹²⁾ K. v. Auwers u. J. Heyna, A. **434**, 140 [1923].

¹³⁾ J. P. C. Chandrasena u. Ch. K. Ingold, Journ. chem. Soc. London **121**, 1306 [1922].

¹⁴⁾ K. v. Auwers u. W. Müller, A. **434**, 165 [1923].

¹⁵⁾ J. Thiele u. F. Henle, A. **347**, 291 [1906].

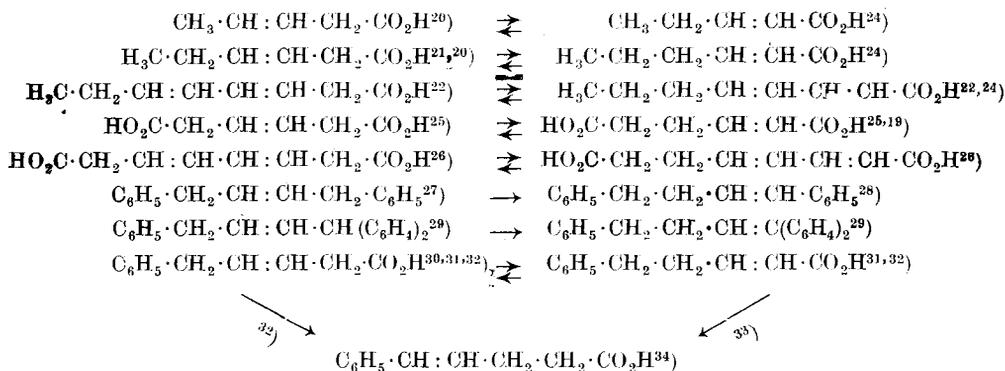
¹⁶⁾ Helv. chim. Acta **11**, 118 [1928].

¹⁷⁾ I. E. Muskat u. B. Knapp, B. **64**, 779 [1931].

¹⁸⁾ E. H. Farmer u. R. A. E. Galley, Journ. chem. Soc. London **1932**, 430.

¹⁹⁾ E. H. Farmer u. L. A. Hughes, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1929, 1938.

her hat man sich nach Ch. K. Ingold²⁰) vorzustellen, daß mit naszierendem Wasserstoff bei Phenylpolyenen und Polyencarbonsäuren, $H_3C \cdot [CH : CH]_{2,3} \cdot CO_2H^{21,22}$), die Hydrierung am Kohlenstoffatom neben der Phenyl- oder Carboxygruppe einsetzt, während die Bromierung umgekehrt vom phenyl- oder carboxylfernen Ende der Polyenkette erfolgt. Durch die Absättigung des α -ständigen Kohlenstoffatoms beim ersten Schritt der Amalgamhydrierung wird die Polyenkette von der Carboxygruppe isoliert. Damit die daraufhin noch mögliche, längste Konjugation entsteht, kann im zweiten Schritt sowohl durch ω -Addition als auch durch β -Addition die Amalgamhydrierung beendet werden. Die $\alpha\omega$ - und die $\alpha\beta$ -Dihydro-Diene und Triene sind so beständig, daß sie in den meisten Fällen gefaßt werden können. Sie besitzen aber keineswegs die stabilsten Strukturen; wie die Beispiele für die Fittigsche Umlagerung²³) beweisen. Bei diesen durch Alkali beschleunigten Gleichgewichtsreaktionen liegt das Gleichgewicht bevorzugt auf der Seite jener Stellungsisomeren, welche unter Einbezug der Endgruppen das langwelligste Absorptionsmaximum besitzen:



Das bevorzugte Auftreten der Stellungsisomeren mit durchgehender Konjugation bei der partiellen Absättigung der betrachteten Diene und Triene mit Brom und Wasserstoff kann darauf zurückgeführt werden, daß diesen

²⁰) H. Burton u. Ch. K. Ingold, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2022; **1934**, 79.

²¹) J. T. Evans u. E. H. Farmer, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1644; A. A. Goldberg u. R. P. Linstead, *ibid.* **1928**, 2343.

²²) R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **65**, 170 [1932].

²³) R. Fittig, A. **283**, 47, 308 [1894].

²⁴) R. P. Linstead u. E. G. Noble, Journ. chem. Soc. London **1934**, 614.

²⁵) A. Baeyer u. H. Rupe, A. **256**, 3 [1889].

²⁶) R. Kuhn u. Ch. Grundmann, B. **69**, 1757 [1936].

²⁷) F. Straus, A. **342**, 217 u. 256 [1905].

²⁸) K. Ziegler, F. Grössmann, H. Kleiner u. O. Schäfer, A. **473**, 28 [1929].

²⁹) R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 123 [1928].

³⁰) W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. London **31**, 403 [1877]; R. Fittig u. E. Mayer, A. **268**, 51 [1891].

³¹) R. Fittig u. Th. Hoffmann, A. **283**, 308 [1894].

³²) L. N. Riiber, B. **38**, 2742 [1905].

³³) J. Bougault, Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 196 [1911].

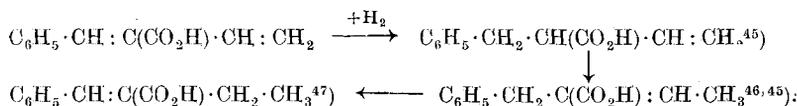
³⁴) Fr. Fichter u. A. Bauer, B. **31**, 2001 [1898].

Isomeren mit den langwelligsten UV-Absorptionsmaxima die niedrigsten Verbrennungswärmen³⁵⁾ und damit auch Hydrierungswärmen³⁶⁾ zukommend dürften.

Leider kennt man bisher von keinem der oben formulierten Beispielpaare für die Fittig'sche Umlagerung gleichzeitig die UV-Absorptionen und die Hydrierungswärmen. Sehr wünschenswert wäre ein Verfahren zur direkten Bestimmung von Hydrierungswärmen in Lösungen³⁷⁾. Von manchen Verbindungen, deren Hydrierungswärmen G. B. Kistiakowsky und Mitarbeiter³⁸⁾ in Dampfform bestimmten, vermißt man die Kenntnis der UV-Absorption, wie für Pentadien-(1.4) und Hexadien-(1.5). Immerhin läßt sich ein direkter Zusammenhang zwischen UV-Absorption und Energie-Inhalt der Doppelbindungen bei einer ganzen Anzahl offenkettiger³⁸⁾ Äthylen- und Dien-Kohlenwasserstoffe aufzeigen. Sie reihen sich ausnahmslos in dieselbe Folge ein, ganz gleich, ob sie einerseits nach den fallenden Zahlenwerten für die Hydrierungswärmen³⁶⁾ oder andererseits nach den zunehmenden Zahlenwerten für die Wellenlängen der langwelligsten UV-Absorptionsbanden geordnet werden: Äthylen³⁹⁾, Hepten-(1)⁴⁰⁾, Penten-(2)⁴⁰⁾, Trimethyl-äthylen⁴⁰⁾, Butadien-(1.3)⁴¹⁾, Pentadien-(1.3)⁴¹⁾, 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3)⁴¹⁾.

Recht nahe liegt es, daß man die an den einfachsten Dienen und Trienen für die Bromierung und Hydrierung gezeigte, bevorzugte Bildung der Additionsprodukte mit der langwelligsten Absorption nachprüfen möchte bei verzweigten und bei höheren Polyenen sowie bei anderen Anlagerungsreaktionen der Polyene, welche zu partiell ungesättigten, monomolekularen Verbindungen führen, und schließlich bei den von G. A. R. Kohn u. R. P. Linstead nebst Mitarbeitern⁴²⁾ vielfältig untersuchten Beispielen von Dreikohlenstoff-Tautomerie.

UV-Absorptionsmessungen verzweigter konjugierter Systeme sind ebenso spärlich bekannt wie deren Bromierungen⁴³⁾. Mehrfach untersucht ist lediglich ihre Amalgamhydrierung. Dabei entstehen sehr wahrscheinlich stets zunächst die nach der Theorie von Ch. K. Ingold²⁰⁾ zu erwartenden Dihydroverbindungen. Sofern sie eine isolierte Doppelbindung besitzen, verlagert sich diese leicht. Man faßt dann, worauf R. Kuhn u. M. Hoffer⁴⁴⁾ hinwiesen, überwiegend jene Dihydroverbindungen, bei welchen „die zu Ende der Hydrierung noch vorhandenen Doppelbindungen des Dien-Systems nicht, wie erwartet, isoliert, sondern in Konjugation zu anderweitigen Doppelbindungen auftreten“. Als Endprodukt dieser Verschiebungen von jeweils einem Wasserstoffatom hätten die Stellungsisomeren mit der längsten Konjugation zu entstehen wie bei der α -Vinyl-zimtsäure:



³⁵⁾ W. A. Roth, Ztschr. Elektrochem. **16**, 654 [1910]; **17**, 789 [1911].

³⁶⁾ G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith u. W. E. Vaughan, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 146 [1936]; M. A. Dollivier, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky u. W. E. Vaughan, *ibid.* **59**, 831 [1937]; M. A. Dollivier, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith u. W. E. Vaughan, *ibid.* **60**, 440 [1938].

³⁷⁾ M. A. Dollivier, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky u. W. E. Vaughan, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 839 [1937], Fußn. 65.

³⁸⁾ Bei ringförmigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht kein direkter Zusammenhang zwischen Hydrierungswärme und Lichtabsorption. Offenbar wird in Kohlenwasserstoffringen die Hydrierung von sterischen Veränderungen mit erheblichen Energiebeträgen begleitet, welche außerhalb der Doppelbindung liegen, während bei den aliphatischen Äthylenen und Dienen die Hydrierungswärme größtenteils von denjenigen Elektronenzuständen der Doppelbindungen stammt, welche auch die langwellige UV-Absorption verursachen.

³⁹⁾ G. Scheibe u. H. Grieneisen, Ztschr. physik. Chem. [B] **25**, 52 [1934].

⁴⁰⁾ E. P. Carr u. H. Stücklen, Ztschr. physik. Chem. [B] **25**, 57 [1934].

⁴¹⁾ H. Booker, L. K. Evans u. A. E. Gillam, Journ. chem. Soc. London **1940**, 1453. ⁴²⁾ Journ. chem. Soc. London **1929-1934**.

⁴³⁾ F. W. Hinrichsen u. W. Triepel, A. **336**, 221 [1904]; H. Burton, Journ. chem. Soc. London **1932**, 748. ⁴⁴⁾ B. **66**, 1265 [1933].

⁴⁵⁾ Ch. K. Ingold u. M. A. T. Rogers, Journ. chem. Soc. London **1935**, 717.

⁴⁶⁾ R. Kuhn u. A. Deutsch, B. **65**, 817 [1932].

⁴⁷⁾ Fr. Fichter u. E. Alber, Journ. prakt. Chem. [2] **74**, 332 [1906].

Ein bemerkenswertes Beispiel für ein verzweigtes Dien stellt 2,3-Diphenyl-butadien-(1,3)⁴⁸⁾ dar. Es wird mit Natriumamalgam genau so wenig reduziert wie Stilben²⁷⁾ oder Styrol; es wird aber, wie diese, mit Natrium in flüss. Ammoniak hydriert zu 2,3-Diphenylbutan. In 1,4-Stellung lagert 2,3-Diphenyl-butadien-(1,3) nicht bloß Brom an, sondern auch Bromwasserstoff zu den Verbindungen mit längster Konjugation⁴⁸⁾.

25. Hans Beyer: Über Thiazole, II. Mitteil.*): Über die Synthese der Hydrazothiazole und ihre Oxydation zu Azothiazolen.

(Mitbearbeitet von Henda Schulte und Günter Henseke.)

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Berlin und Greifswald.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1948.)

Durch Kondensation des Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamids mit α -halogenierten Aldehyden, Ketonen, Ketosäureestern usw. wurden „Hydrazothiazole“ dargestellt. Mit 2 Mol. Monochloracetaldehyd entstand die Stammverbindung, -das Hydrazothiazol-(2,2') selbst, mit Monochloraceton analog das 4,4'-Dimethyl-hydrazothiazol-(2,2') und mit *o*-Chlor-acetophenon das 4,4'-Diphenyl-hydrazothiazol-(2,2'). Durch Oxydation mit Salpetriger Säure in wäßriger Lösung ließen sich aus den Hydrazothiazol-Abkömmlingen die „Azothiazole“ gewinnen.

Zu einem anderen Typus der Hydrazothiazole führte die Kondensation des Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid-*S*-monomethyläthers mit α -halogenierten Aldehyden, Ketonen, Ketosäureestern usw. Mit 1 Mol. Monochloraceton bildete sich so z. B. das Dihydrochlorid des *S*-Methyl- β -*N*-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-isothiosemicarbazids. Dieses färbt bei Injektion ins Gewebe der Maus Organe, Skleren, Blut und Harn blau.

Durch eine kurze Veröffentlichung von D. Markees, M. Kellerhals und H. Erlenmeyer¹⁾ sehe ich mich veranlaßt, über die Synthese der von mir im Jahre 1939 aufgefundenen und in Analogie zum Hydrazobenzol als „Hydrazothiazole“ bezeichneten Stoffklasse zu berichten²⁾.

⁴⁸⁾ C. F. H. Allen, C. G. Eliot u. A. Bell, C. 1939 II, 841 (Canad. Journ. Res. 17, Sect. B, 75–88 [1939]).

* 1. Mitteil.: B. 74, 1100 [1941]. Da der Autor durch Krieg und Gefangenschaft an der Fortführung der im Jahre 1939 begonnenen Arbeiten bis zum Jahre 1947 verhindert war, und außerdem sämtliche schriftlichen Unterlagen in Berlin durch Brand vernichtet wurden, verzögerte sich die Veröffentlichung der vorliegenden Ergebnisse um viele Jahre; sie wurden auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der ostdeutschen Chemiedozenten in Rostock am 15. 7. 48 und auf der Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hannover am 1. 9. 48.

¹⁾ Helv. chim. Acta 30, 304 [1947]; diese Arbeit wurde mir, bedingt durch die Zeitumstände, erst jetzt als Referat, C. (Akademie-Verlag) 1948 II, 393, bekannt.

²⁾ Diese Synthesen der Hydrazothiazole, die nach der Hantzschschen Thiazolsynthese aus „Hydrazo-dithio-dicarbonamid“ (M. Freund u. S. Wischewiansky, B. 26, 2878 [1893]; M. Freund u. H. Irmgart, B. 28, 946 [1895]) und α -halogenierten Aldehyden, Ketonen, Ketosäureestern usw. in alkoholischer Lösung durchgeführt wurden, habe ich am 18. 3. 1941 unter dem Aktenzeichen B 193 626/IVc/12p in Berlin zum Deutschen Reichspatent angemeldet, zumal die physiologischen Untersuchungen einiger Hydrazothiazole an Tieren, die in dankenswerter Weise von der Firma C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim-Waldhof in den Jahren 1939/41 ausgeführt wurden, zu interessanten Ergebnissen geführt hatten. Gleichzeitig hatte ich bereits damals mit der sehr naheliegenden Oxydation der Hydrazothiazole zu den sogenannten „Azothiazolen“ begonnen. Die Schweizer Autoren haben nun unabhängig von mir im Jahre 1947 über die Synthese je zweier Stoffe der gleichen Art berichtet.