

In der ersten Fraktion war der SiO₂-Gehalt mit 11,1% sogar etwas höher, als derjenige des Ausgangsmaterials, im Rückstand mit 9,4% etwas niedriger. Diese geringen Unterschiede werden durch die folgende Beobachtung gedeutet. Analytische Untersuchungen von Korngrößenfraktionen natürlicher Bauxite durch *B. W. Gandrud* und *F. D. de Vaney*¹⁾ und *A. Lottermoser* und *H. Rumpelt*²⁾ haben nämlich ergeben, dass die feinen Korngrößen einen höheren SiO₂-Gehalt besitzen. Da unsere Versuche zeigen, dass die kleinen Teilchen zuerst flotieren (vgl. Tabelle 3b), hängt der erhöhte SiO₂-Gehalt der ersten Fraktion mit dieser Separation nach Teilchengrößen zusammen.

Bevor mit der Untersuchung anderer Bauxitsorten begonnen werden kann, war es nach diesen Resultaten wichtig, festzustellen, ob überhaupt mit diesen Sammlern Al₂O₃-SiO₂-Systeme zu trennen sind, eine Frage, die sich am besten durch die Flotation eines künstlichen Gemisches aus Aluminiumoxydhydrat und Quarz beantworten liess. Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, ist grundsätzlich bei hinreichender mechanischer Trennbarkeit des SiO₂ von Al₂O₃ die Anreicherung von SiO₂ im Rückstand möglich.

Tabelle 4.

Sammler: 0,5 mg α-Oxylaurinsäure.

Material: Al(OH)₃·H₂O von der Firma *Siegfried A.G.*, Zofingen und Sinterquarz (Korngrösse 0,06 mm).

	g	% SiO ₂
Aufgabe	10,020	10,6
Konzentrat	5,461	3,6
Abgänge	4,432	20,6

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

168. Über Derivate von Thiazolcarbonsäuren

von *H. Erlenmeyer*, *P. Buchmann* und *H. Schenkel*.

(5. IX. 44.)

In einer vorangegangenen Mitteilung³⁾ berichteten wir über die Beobachtung, dass sich die Thiazol-4,5-dicarbonensäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt leicht decarboxyliert, wobei unter Abspaltung der dem Schwefel benachbarten Carboxylgruppe die Thiazol-4-carbonsäure erhalten wird. Die Pyridin-2,3-dicarbonensäure liefert unter gleichen Bedingungen, unter Verlust der dem Stickstoff benachbarten

¹⁾ l. c.

²⁾ Über Flotationsversuche mit künstlichen Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂-Gemischen siehe auch *Ch. E. Mosmann*, *L'Action de divers Collecteurs et Electrolytes sur le Flottage des Minéraux oxydés métalliques et non métalliques*, Genève 1942.

³⁾ *H. Erlenmeyer* und *Ch. Morel*, *Helv.* **25**, 1073 (1942).

Carboxylgruppe, die Nicotinsäure¹⁾. Beim Thiazol ist demnach der Einfluss des Schwefels auf die Bindungsverhältnisse bestimmender als der des Stickstoffs.

Es war nun interessant, das Verhalten von Derivaten der Thiazol-4,5-dicarbonsäure im Verlauf der Decarboxylierung zu untersuchen. *Roubleff*²⁾ beschrieb die bei der Decarboxylierung von 2-Methylthiazol-4,5-dicarbonsäure erhaltene Monocarbonsäure als 2-Methylthiazol-5-carbonsäure. Hingegen stellten *Schöberl* und *Stock*³⁾ fest, dass die 2-Methylthiazol-5-carbonsäure, die sie durch Kondensation von Formylchloroessigester mit Thioacetamid darstellten, mit der *Roubleff*'schen Säure nicht identisch ist. Um die Decarboxylierungsreaktion von in 2-Stellung substituierten Thiazoldicarbonsäuren abzuklären, untersuchten wir in vorliegender Arbeit die 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure, die 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonsäure und die 2-Oxythiazol-4,5-dicarbonsäure in ihrem Verhalten bei der Decarboxylierung. Um die Ergebnisse auswerten zu können, wurden jeweils die noch unbekanntenen 4- bzw. 5-Monocarbonsäuren des 2-Phenyl-, 2-Chlor- und 2-Oxy-thiazols dargestellt⁴⁾.

2-Phenylthiazol-4, 5-dicarbonsäure.

Durch Kondensation von 3,5 g Thiobenzamid mit 5 g Chloroxalessigester in 20 cm³ Äther wurde zunächst der 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure-ester erhalten. Das nach Abdestillieren des Äthers ölige Rohprodukt, das man noch 10 Minuten auf 70° erwärmt, erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen Krystallmasse. Aus dem so entstandenen Hydrochlorid des Esters wird durch Behandeln mit Wasser der freie Ester gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther erhält man gelbe Nadeln vom Smp. 93°.

6,053; 4,715 mg Subst. gaben 12,87; 10,03 mg CO₂ und 2,51; 1,95 mg H₂O

$C_{15}H_{15}O_4NS$	Ber. C 58,98	H 4,91%
Gef. „	58,02; 58,03	„ 4,64; 4,62%

2 g des 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure-esters werden mit 5 g Kaliumhydroxyd in 10 cm³ Alkohol verseift. Nach 12stündigem Stehen wurde das Kaliumsalz der Dicarbonsäure abgesaugt. Zur Reindarstellung der freien Säure wurde das Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Die sofort ausfallende Säure wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die weissen Nadeln zeigten einen Smp. von 180°.

5,000; 4,258 mg Subst. gaben 9,58; 8,14 mg CO₂ und 1,22; 1,00 mg H₂O

6,189 mg Subst. gaben 0,288 cm³ N₂ (13°, 745 mm)

$C_{11}H_7O_4NS$	Ber. C 52,98	H 2,83	N 5,62%
Gef. „	52,29; 52,17	„ 2,73; 2,63	„ 5,44%

Zur Decarboxylierung wurden 1 g 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 200° trat CO₂-Entwicklung ein. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die so erhaltene Monocarbonsäure zeigte einen Smp. von 175°.

6,206 mg Subst. gaben 0,360 cm³ N₂ (15°, 740 mm)

$C_{10}H_7O_2NS$	Ber. N 6,82	Gef. N 6,70%
------------------	-------------	--------------

¹⁾ *M. Skraup*, M. 1, 800 (1880).

²⁾ *A. 259, 264* (1890).

³⁾ *B. 73, 1240* (1940).

⁴⁾ Nähere Angaben Diss. *P. Buchmann*, Basel 1944.

Zur Identifizierung der bei der Decarboxylierung erhaltenen 2-Phenylthiazol-monocarbonsäure wurden die 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure und die 2-Phenylthiazol-5-carbonsäure dargestellt. Erstere Verbindung liess sich über den Äthylester durch Kondensation von Thiobenzamid mit Brombrenztraubensäure-ester erhalten. 4,1 g Thiobenzamid wurden in 30 cm³ Äther mit 5 g Brombrenztraubensäure-ester vermischt und nach dem Abdestillieren des Äthers ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak erstarrte der gebildete 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure-ester zu einem Krystallbrei (Smp. 47°). Nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wurde auf die übliche Weise die freie 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure erhalten, die aus o-Xylol in weissen Nadeln vom Smp. 172° krystallisierte.

6,046 mg Subst. gaben 0,344 cm³ N₂ (12°, 740 mm)

C₁₀H₇O₂NS Ber. N 6,82 Gef. N 6,65%

Die 2-Phenylthiazol-5-carbonsäure wurde durch Kondensation von 1,8 g Thiobenzamid mit 2 g Chlorformylessigester in einem Gemisch von 20 cm³ Äther und 5 cm³ Alkohol erhalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad erstarrte der Kolbeninhalt nach einigem Stehen. Aus dem entstandenen Hydrochlorid des 2-Phenylthiazol-5-carbonsäure-esters wurde durch Behandeln mit Wasser der freie Ester gewonnen, der einen Smp. von 58—60° zeigte. Nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wurde die 2-Phenylthiazol-5-carbonsäure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Smp. von 186° zeigte.

2,928 mg Subst. gaben 0,177 cm³ N₂ (21°, 740 mm)

C₁₀H₇O₂NS Ber. N 6,82 Gef. N 6,83%

Die bei der Decarboxylierung der 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure erhaltene Monocarbonsäure vom Smp. 174° gab mit einer Probe der 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure keine Schmelzpunktniedrigung. Es zeigte sich daher, dass die Dicarbonsäure bei der Decarboxylierung die dem Schwefel benachbarte Carboxylgruppe (5-Stellung) verliert und als Endprodukt die 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure liefert.

In diesem Zusammenhang war es von Interesse zu erfahren, welche der beiden Carboxylgruppen bei der Verseifung des 2-Phenylthiazol-4,5-dicarbonsäure-esters zuerst in Freiheit gesetzt wird. Durch vorsichtige Verseifung mit alkoholischer Kalilauge konnte eine Mono-estersäure gefasst werden. Hierbei wurden 2 g des Di-esters mit 0,3 g Kaliumhydroxyd in 15 cm³ Alkohol behandelt. Nach 2—3 Stunden wurde das Kaliumsalz der Mono-estersäure abgesaugt und daraus mit konz. Salzsäure die freie Estersäure gewonnen, die in Äther aufgenommen wurde. 0,2 g einer ätherunlöslichen Substanz wurden als 2-Phenyl-4,5-dicarbonsäure identifiziert. Die Monoestersäure krystallisierte aus Äther in weissen Nadeln vom Smp. 126°

2,648 mg Subst. gaben 0,116 cm³ N₂ (22°, 742 mm)

C₁₃H₁₁O₄NS Ber. N 5,05 Gef. N 4,95%

Die Decarboxylierung der Mono-estersäure durch Erhitzen im Schwefelsäurebad auf 140—60° ergab ein Reaktionsprodukt, das nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge die 2-Phenylthiazol-4-carbonsäure vom Smp. 175° lieferte. Dieser Versuch beweist, dass bei der Verseifung zuerst die 5-Carbäthoxylgruppe in Reaktion tritt.

2-Chlorthiazol-4, 5-dicarbonsäure.

Die 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonsäure wurde über die 2-Aminothiazol-4,5-dicarbonsäure durch Diazotierung und nachfolgende *Sandmeyer*-Reaktion dargestellt. Zur Gewinnung des 2-Aminothiazol-4,5-dicarbonsäure-esters¹⁾ wurden 28 g Chloroxalessigester mit 9,4 g Thioharnstoff in 20 cm³ Alkohol kondensiert. Der Ester krystallisierte aus Benzol in gelben Krystallen vom Smp. 90°. 10 g 2-Aminothiazol-4,5-dicarbonsäure-ester wurden in 60 cm³ Phosphorsäure (D = 1,7) gelöst, auf -10° abgekühlt und mit 17 cm³ Salpetersäure (D = 1,4) versetzt. Dann wurde bei einer Temperatur von -5° bis 0° mit einer Lösung von

¹⁾ *Roubleff*, A. 259, 273 (1890).

6 g Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser diazotiert, wobei die Nitritlösung durch ein Kapillarrohr, das bis in die Mitte des Reaktionsgemisches eintauchte, langsam eingespritzt wurde. In 30 Minuten war die Reaktion beendet. Hierauf wurde die Diazoniumlösung langsam und unter guter Rührung in eine auf -5° abgekühlte Mischung von 6 g *Gattermann*-Kupfer (30 g Kupfersulfat in Wasser gelöst und mit 6 g Zinkstaub versetzt) und 170 cm³ konz. Salzsäure (D = 1,19) eingetragen. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 15 Minuten gerührt und schliesslich mit Natriumcarbonat neutralisiert. Der entstandene Brei wurde mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers konnte der 2-Chlorthiazol-4,5-carbonsäure-ester als wasserklares Öl vom Sdp._{0,01 mm} 145° gewonnen werden.

4,354 mg Subst. gaben 0,206 cm³ N₂ (21°, 743 mm)

C₉H₁₀O₄NCIS Ber. N 5,33 Gef. N 5,38%

Die aus dem Ester durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge erhaltene 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonensäure krystallisierte aus Dioxan in langen, weissen Nadeln, die Krystall-Dioxan enthielten und einen Smp. von 60° zeigten. Die durch Erhitzen im Vakuum vom Krystall-Dioxan befreite Substanz zeigte einen Smp. von 110°.

4,179 mg Subst. gaben 4,41 mg CO₂ und 0,42 mg H₂O

3,580 mg Subst. gaben 0,213 cm³ N₂ (17°, 744 mm)

5,009 mg Subst. gaben 3,434 mg AgCl

C₅H₂O₄NCIS Ber. C 28,92 H 0,97 N 6,76 Cl 17,10%

Gef. „ 28,80 „ 1,12 „ 6,86 „ 16,96%

Um die bei der Decarboxylierung von 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonensäure erhaltene Monocarbonensäure identifizieren zu können, wurde die 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure und die 2-Chlorthiazol-5-carbonsäure dargestellt. Erstere Verbindung wurde durch Diazotierung des bekannten 2-Aminothiazol-4-carbonsäure-esters¹⁾, darauffolgende *Sandmeyer*-Reaktion und Verseifung des hierbei gewonnenen 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure-esters zur freien Säure dargestellt. Der 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure-ester krystallisiert aus Petroläther in gelben Krystallen vom Smp. 79°.

4,461 mg Subst. gaben 0,286 cm³ N₂ (23°, 739 mm)

C₆H₆O₂NCIS Ber. N 7,31 Gef. N 7,19%

Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge lieferte die 2-Chlorthiazol-4-carbonsäure, die aus Eisessig in gelblich-weissen Krystallen vom Smp. 220° krystallisierte.

3,246 mg Subst. gaben 0,250 cm³ N₂ (20°, 739 mm)

C₄H₂O₂NCIS Ber. N 8,56 Gef. N 8,72%

Zur Darstellung der 2-Chlorthiazol-5-carbonsäure wurde zunächst der 2-Aminothiazol-5-carbonsäure-ester dargestellt²⁾. Zu diesem Zweck wurden 2,2 g Thioharnstoff und 4 g Formylchloroessigester in 25 cm³ Alkohol ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Neutralisierung mit Ammoniak und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde zur Entfernung überschüssigen Harnstoffs mit heissem Wasser ausgezogen. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Benzol-Alkohol-Gemisch (4:1) wurden glänzende Blättchen vom Smp. 163—64° erhalten.

3,532 mg Subst. gaben 0,483 cm³ N₂ (12°, 743 mm)

C₆H₈O₂N₂S Ber. N 16,28 Gef. N 16,09%

Der 2-Aminothiazol-5-carbonsäure-ester wurde durch Diazotierung in Phosphorsäure und anschliessende *Sandmeyer*-Reaktion in den 2-Chlorthiazol-5-carbonsäure-ester übergeführt, der als gelbliches Öl vom Sdp._{0,01 mm} 70° erhalten wurde und nach Verseifung mit alkoholischer Kalilauge die 2-Chlorthiazol-5-carbonsäure lieferte. Zur Reinigung wurde die Säure im Vakuum (13 mm) bei 145° sublimiert und zeigte dann einen Smp. von 165°.

6,305 mg Subst. gaben 0,460 cm³ N₂ (12°, 740 mm)

C₄H₂O₂NCIS Ber. N 8,56 Gef. N 8,51%

¹⁾ *Roubleff*, A. 259, 272 (1890).

²⁾ Zu gleicher Zeit und in analoger Weise hat *O. Dann*, B. 76, 419 (1943) den 2-Aminothiazol-5-carbonsäure-ester dargestellt.

Die Decarboxylierung der 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonensäure führte wider Erwarten nicht zu einer 2-Chlorthiazol-monocarbonensäure. Das Endprodukt dieser Reaktion konnte als 2-Oxythiazol-4,5-dicarbonensäure identifiziert werden, die beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in die 2-Oxythiazol-4-carbonensäure überging. Der Austausch von Halogen, das durch die p-ständige Carboxylgruppe aktiviert ist, gegen Hydroxyl ist in der Literatur durch einige Beispiele belegt. Nach *Wohmann*¹⁾ wird bei der Verseifung des Methyl-chlor-thiazolcarbonensäure-esters das Chlor durch Hydroxyl ersetzt. *Siedel*²⁾ beobachtete, dass die 5-Brom-3-methyl-4-äthylpyrrol-2-carbonensäure bei der Decarboxylierung das Halogen gegen Hydroxyl austauscht. Da die Decarboxylierungsversuche mit in 2-Stellung halogenierten Thiazoldicarbonensäuren keine befriedigenden Resultate ergab, lag es nahe, als weitere Verbindungsgruppe die 2-Oxythiazolcarbonensäuren zu untersuchen.

2-Oxythiazol-4,5-dicarbonensäure.

3,3 g 2-Chlorthiazol-4,5-dicarbonensäure wurden mit 10 cm³ 20-proz. Schwefelsäure 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach längerem Stehen krystallisierte die 2-Oxythiazol-4,5-dicarbonensäure, die durch Umlösen aus Eisessig gereinigt werden konnte und dann einen Smp. von 234° zeigte.

6,453 mg Subst. gaben 0,400 cm³ N₂ (12°, 739 mm)

C₃H₃O₅NS Ber. N 7,41 Gef. N 7,22%

Auf analoge Weise wurde aus 2-Chlorthiazol-4-carbonensäure die 2-Oxythiazol-4-carbonensäure dargestellt. Sie zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig einen Smp. von 287°.

6,118 mg Subst. gaben 0,495 cm³ N₂ (12°, 742 mm)

C₄H₃O₃NS Ber. N 9,65 Gef. N 9,69%

2-Oxythiazol-5-carbonensäure wurde aus 2-Chlorthiazol-5-carbonensäure durch 3stündiges Erhitzen in 25-proz. Salzsäure im Paraffinbad dargestellt. Nach Abdestillieren der Salzsäure im Vakuum wurde mit Eisessig extrahiert. Aus dem Eisessigfiltrat schied sich die 2-Oxythiazol-5-carbonensäure amorph ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konnten Krystalle vom Smp. 225° erhalten werden.

4,768 mg Subst. gaben 0,398 cm³ N₂ (11°, 736 mm)

C₄H₃O₃NS Ber. N 9,65 Gef. N 9,72%

Die Decarboxylierung der 2-Oxythiazol-4,5-dicarbonensäure wurde durch Erhitzen der Verbindung auf 230—40° durchgeführt. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung verblieb ein dunkles Reaktionsprodukt. Daraus wurde eine Monocarbonensäure vom Smp. 287° isoliert, die durch den Mischschmelzpunkt als 2-Oxythiazol-4-carbonensäure identifiziert wurde.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die in 2-Stellung substituierten Thiazoldicarbonensäuren, ebenso wie die unsubstituierte Thiazol-4,5-dicarbonensäure, bei der Decarboxylierung die 5-ständige Carboxylgruppe abgeben.

Für die Ausführung von Mikroanalysen sind wir dem mikroanalytischen Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* (Hrn. Dr. H. Gysel) zu Dank verpflichtet.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ A. 259, 293 (1890).

²⁾ A. 554, 144 (1943).