des régions semi-cristallisées, dont l'architecture est trop serrée pour être gonflée par l'eau. Le nombre de chaînes cellulosiques exposées à l'hydrolyse est ainsi accru, et le nombre des coupures aussi.

CONCLUSION.

Il semble donc que ces quelques résultats confirment par une voie toute différente les conclusions de *Staudinger* et de *Schultz*, à savoir que les maillons glucose de la chaîne cellulosique sont en grande majorité liés par des liaisons β-glucosidiques mais aussi, de temps en temps, par un autre genre de liaison, peut-être un groupe ester.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie physique de l'Université d'Upsal avec le concours et l'appui des maisons *Uddeholms A. B.* et *Mo & Domsjö A. B.* Nous sommes heureux de saisir cette occasion pour remercier M. le Prof. *The Svedberg* pour l'accueil qu'il nous a réservé, ses précieux encouragements et tous les moyens de recherche qu'il a mis à notre disposition.

Institut de Chimie physique d'Upsal, Suède.

---

155. Zur Kenntnis von Nitrothiazolverbindungen I

von **B. Prijs, J. Ostertag** und **H. Erlenmeyer.**

(20. VI. 47.)

In der Literatur sind einige Nitroderivate des Thiazols beschrieben, welche die Nitrogruppe in 5- oder 4-Stellung des Thiazolkerns tragen und welche alle durch direkte Nitrierung erhalten wurden. In der folgenden Tabelle 1 sind diese bisher beschriebenen Nitrothiazolderivate zusammengestellt.

Tabelle 1.

Substituenten			Lit.	Smp.	Sdp.
2	4	5			
H	CH_3	NO_2	[1]	57,5°	
NH_2	H	NO_2	[2]	203°	
$NHCOCH_3$	H	NO_2	[2]	265°	
Cl (Br)	H	NO_2	[2]	61° (92°)	
NH_2	CH_3	NO_2	[2]	220°	
$NHNO_2$	CH_3	NO_2	[3]	185°, Zers.	
$NHCOCH_3$	CH_3	NO_2	[1] [2] [4]	228°, Zers.	
CH_3	CH_3	NO_2	[1] [2]		100°/1,5
OH	CH_3	NO_2	[3]	159°	
$NHCOCH_3$	NO_2	CH_3	[1]	249°	
CH_3	NO_2	CH_3	[1]	56°,5	

[1]) *F. Nagasawa*, J. Pharmac. Soc. Japan **60**, 219 (1940); C. **1941**, II, 199.

[2]) *K. Ganapathi* und *A. Venkataraman*, Proc. Ind. Acad. Sci. **22** A, 343, 362 (1945).

[3]) *E. Ochiai* und *F. Nagasawa*, J. Pharmac. Soc. Japan **59**, 43 (1939); C. **1941**, I, 1805.

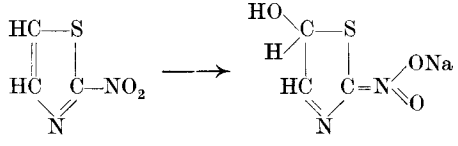
[4]) *E. M. Gibbs* und *F. A. Robinson*, Soc. **1945**, 925.

Im Zusammenhang mit strukturchemischen Untersuchungen interessierten wir uns für 2-Nitrothiazolverbindungen. Wie wir fanden, lässt sich die von *Sandmeyer*[1]) angegebene und von anderen Autoren[2])[3]) verbesserte Überführung von aromatischen Aminoverbindungen in die entsprechenden Nitroverbindungen durch Reaktion der Diazoniumsalze mit Natriumnitrit in Gegenwart von Cu- oder Co-Komplexsalzen auf das 2-Aminothiazol und dessen Homologe übertragen. Man erhält so die in Tabelle 2 aufgeführten 2-Nitrothiazolverbindungen.

Tabelle 2.

Ausgangsmaterial	Smp.	Nitrothiazol	Smp.
2-Aminothiazol	90°	2-Nitrothiazol	75°
2-Amino-4-methylth.	42°	2-Nitro-4-methylth.	38°[4])
2-Amino-5-methylth.	96°	2-Nitro-5-methylth.	61°

Als charakteristische Eigenschaft dieser 2-Nitrothiazolverbindungen ist das Verhalten gegen Alkalien zu erwähnen. Die Lösungen der Nitrokörper in wässriger NaOH oder methylalkoholischer KOH sind alle tiefrot gefärbt, ein Phänomen, das auch bei anderen Nitroverbindungen beobachtet wurde[5]) und in Anlehnung an die Formulierung von *Meisenheimer*[6]) wohl als Salzbildung unter Entstehung einer chinoiden Struktur zu verstehen ist.



Auffällig ist, dass nur beim 2-Nitrothiazol mit methylalkohol. KOH sofort (bei Anwendung wässriger NaOH nach einiger Zeit) Rotfärbung eintritt, während beim 2-Nitro-4-(5-)methylthiazol zunächst intensive Blaufärbung beobachtet wird. Diese geht nach längerem Stehen oder schneller bei gelindem Erwärmen über Violett in Rot über. Auf Zusatz von Säuren zur blauen oder roten Lösung tritt sofort Umschlag nach Hellgelb bzw. Hellorange ein.

Löst man 1 g 2-Nitrothiazol oder 0,5 g 2-Nitro-5-methylthiazol unter gelindem Erwärmen in wässriger 2-n. NaOH, so kann man auch nach mehrstündigem Stehen durch Ansäuern der tiefroten Lösung mit Salzsäure und Ausäthern 70 bzw. 80% des Ausgangsmaterials zurückgewinnen. Die rote alkalische Lösung ist hingegen nicht mit

[1]) *T. Sandmeyer*, B. **20**, 1494 (1887).
[2]) *A. Hantzsch* und *I. W. Blagden*, B. **33**, 2544 (1900).
[3]) *H. H. Hodgson* und Mitarbeiter, Soc. **1944**, 22; **1947**, 127.
[4]) Über Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers wird später berichtet.
[5]) Vgl. *N. V. Sidgwick*, The Organic Chemistry of Nitrogen, S. 259.
[6]) *J. Meisenheimer*, A. **323**, 205 (1902).

Äther extrahierbar. Die Farberscheinungen der von uns neu dargestellten Nitroverbindungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Für die Reaktion genügen einige mg Substanz.

Tabelle 3.

2-n. NaOH oder 30-proz. methylalkohol. KOH	2-Nitrothiazol	2-Nitro-4-methylthiazol	2-Nitro-5-methylthiazol
sofort	[1])	intens. blau	
nach 3 Min.		violett	schwach grün[2])
auf 50° erw.	violettrot	dunkelviolett	stark grünblau[2])
nach 2 Min.	weinrot	dunkelviolett	violettrot
auf 80° erw.	dunkelrot	dunkelrot	dunkelrot
Konz. HCl	schw. orange	orange	schwach gelb
2-n. NaOH	dunkelrot	dunkelrot	schwach rot
HCl	gelb	gelb	gelb

Zum Vergleich prüften wir noch das Verhalten einiger Thiazolverbindungen mit 5-ständiger Nitrogruppe, nämlich 2-Amino-5-nitrothiazol (I)[3])[4]), 2-Brom-5-nitrothiazol (II)[3]) und 2-Oxy-5-nitrothiazol (III)[5]), gegen wässrige 2-n. NaOH. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, sind die Färbungen dieser 5-Nitrothiazolverbindungen, soweit sie überhaupt auftreten, nicht so intensiv wie die der 2-Nitroderivate.

Tabelle 4.

2-n. NaOH	I	II	III
sofort	intensiv rot[6])	—	—
NaOH-Überschuss	gelb	—	—
auf 50° erw.	gelb	—	schwach orange
Konz. HCl	schwach gelb	—	gelb

Auch diese Färbungen verschwinden auf Zusatz von Säure, in einem Fall auch auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge.

Da eine Aminogruppe in 2-Stellung des Thiazolkerns in Analogie zur Benzolreihe neu eintretende Substituenten in die 5-, d. h. *p*-Stellung dirigiert[7]), war es von Interesse, zu prüfen, ob eine 2-Nitrogruppe im Thiazol sich ebenfalls wie in der Benzolreihe verhält, d. h. in die

[1]) Mit methylalkohol. KOH sofort schwach rot.

[2]) Wird beim Verdünnen mit Wasser rein blau.

[3]) *K. Ganapathi* und *A. Venkataraman*, l. c.

[4]) Eine Orangefärbung wurde auch von *Ganapathi*, l. c., beim Acetylderivat dieser Verbindung auf Zusatz von NaOH oder NH_3 beobachtet.

[5]) Dargestellt von Hrn. *H. v. Babo*; wird später publiziert.

[6]) Nur in der unmittelbaren Umgebung der noch ungelösten Substanz.

[7]) Vgl. *H. Erlenmeyer* und *H. Kiefer*, Helv. **28**, 985 (1945).

m- oder 4-Stellung dirigiert. Versuche, 2-Nitrothiazol zu nitrieren, zu sulfonieren oder zu bromieren, gelangen jedoch nicht, das Nitrothiazol wurde auch unter scharfen Bedingungen nicht angegriffen und konnte unverändert zurückgewonnen werden.

Bei Reduktionsversuchen mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid oder mit amalgamiertem Aluminiumgriess wurde aus 2-Nitrothiazol stets 2-Aminothiazol erhalten[1]), d. h. es gelang bisher nicht, die Reduktion auf der Hydroxylaminstufe festzuhalten.

Experimenteller Teil.

2-Nitrothiazol.

10 g 2-Aminothiazol vom Smp. 90° werden in 60 cm³ verdünnter Salzsäure (10 cm³ konz. HCl + 50 cm³ Wasser) gelöst und innerhalb einer Stunde unter kräftigem, mechanischem Rühren zu einer Lösung von 20 g Natriumnitrit in 150 cm³ Wasser zugetropft, in welcher 10 g Kupfer(I,II)-sulfit[2]) suspendiert sind. Bei Zimmertemperatur tritt alsbald eine starke Stickstoffentwicklung ein, wobei die Reaktionsmischung eine grüngelbe Farbe annimmt. Nach Beendigung des Zutropfens wird die saure Lösung zweimal mit je 200 cm³ Äther ausgezogen, der Äther über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad abdestilliert. Es bleibt beim Abkühlen eine derbe, gelbe Krystallmasse von 2-Nitrothiazol, das aus siedendem Petroläther in gelben Nadeln, aus Äther in Rhomboedern vom Smp. 74—75° krystallisiert. Ausbeute 2,5 g (20% der Theorie).

4,707 mg Subst. gaben 4,83 mg CO_2 und 0,66 mg H_2O
1,30 mg Subst. gaben 0,252 cm³ N_2 (22°, 745 mm)
$C_3H_2O_2N_2S$ Ber. C 27,69 H 1,55 N 21,53%
Gef. „ 28,00 „ 1,57 „ 21,99%

2-Nitrothiazol sublimiert im Vakuum bereits bei Zimmertemperatur. Wie alle von uns dargestellten 2-Nitrothiazolverbindungen gibt es mit alkoholischer Pikrinsäurelösung keinen Niederschlag.

Eine bessere, bis 30-proz. Ausbeute wird durch Verwendung von 20 g Natriumnitrit, 10 g Natriumhexanitrocobaltat(III) und 5 g Kupfer(I,II)-sulfit auf 10 g Aminothiazol erreicht, wobei die Reaktion wie oben beschrieben durchgeführt wird.

2-Nitrothiazol wird weder von rauchender Salpetersäure noch von 20-proz. Oleum bei 150° noch von Brom in Eisessig oder ohne Lösungsmittel angegriffen. Bei Reduktionsversuchen in wässriger Ammoniumchloridlösung mit Zinkstaub, wobei sich die Substanz allmählich unter Erwärmung löst, oder mit amalgamiertem Aluminiumgriess in Wasser geht das 2-Nitrothiazol über eine rote Stufe, sehr wahrscheinlich eine Azoverbindung, in 2-Aminothiazol über. Es konnte bisher noch keine Hydroxylaminoverbindung isoliert werden, wie dies beim Nitrobenzol unter denselben Bedingungen möglich ist.

2-Nitro-5-methylthiazol.

10 g 2-Amino-5-methylthiazol vom Smp. 96° [3]) werden in einer Mischung von 10 cm³ konz. HCl und 50 cm³ Wasser gelöst und am Rührwerk langsam zu einer Mischung von 20 g Natriumnitrit, 10 g Natriumhexanitrocobaltat(III) und 10 g Kupfer(I,II)-sulfit in 250 cm³ Wasser gegeben. Es tritt sofort eine starke, vom sich bildenden Stickstoff herrührende Schaumentwicklung auf, die, wenn nötig, durch kleine Ätherzugaben gemässigt werden kann. Nachdem alles Amino-methylthiazol zugefügt ist, wird zweimal mit je 200 cm³ Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösungen mit Natriumsulfat getrocknet

[1]) 2-Nitrothiazol konnte auch durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel in Essigsäureanhydrid in 2-Acetyl-aminothiazol übergeführt werden (Versuche von Hrn. *H. v. Babo*).

[2]) *A. Hantzsch* und *I. W. Blagden*, l. c.

[3]) Dargestellt aus α-Brom-propionaldehyd und Thioharnstoff.

und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand krystallisiert beim Erkalten aus. Er wird mit viel siedendem Petroläther aufgenommen, abfiltriert und stehengelassen. Die Nitrothiazolverbindung krystallisiert beim Abkühlen in schönen gelben Nadeln vom Smp. 60–61° aus. Ausbeute 4,5 g (30% der Theorie).

4,710 mg Subst. gaben 5,75 mg CO_2 und 1,15 mg H_2O
2,592 mg Subst. gaben 0,461 cm³ N_2 (30°, 739 mm)
$C_4H_4O_2N_2S$ Ber. C 33,33 H 2,80 N 19,43%
Gef. „ 33,32 „ 2,73 „ 19,48%

Die Mikroanalysen verdanken wir zum Teil der *CIBA-Aktiengesellschaft*, mikroanalytisches Laboratorium (Dr. *H. Gysel*), z. T. dem Mikrolabor der Chemischen Anstalt.

Universität Basel,
Anstalt für anorganische Chemie.

---

156. Zur Kenntnis elektrolytisch erzeugter Oxydschichten auf Aluminium

von **Fritz Liechti** und **W. D. Treadwell.**

(19. VI. 47.)

Bei der anodischen Oxydation von Aluminium in schwefelsaurer Lösung erfolgt anfänglich das Dickenwachstum der Oxydschicht recht genau der angewandten Strommenge proportional. Verfolgt man als Mass der anodischen Oxydation das Gesamtdickenwachstum des Bleches, so kann man in der schwefelsauren Lösung nach einer bestimmten Zeit eine plötzliche Änderung im Zuwachs beobachten, ohne dass das makroskopische Aussehen der Oxydschicht eine merkliche Änderung erkennen lässt. *A. Jenny*[1]) und *S. Wernick*[2]) haben bereits auf diese Erscheinung hingewiesen, ohne eine nähere Erklärung dafür zu geben.

Im folgenden soll nun an Hand von Analysen der wachsenden Schichten versucht werden, die Erscheinung der plötzlichen Änderung im Wachstum der Schicht zu deuten.

Ausführung der elektrolytischen Oxydation.

Die Anode wurde durch Behandlung mit Alkohol von der oberflächlich anhaftenden Fettschicht befreit, dann 1 Minute in 15-proz. Natronlauge behandelt, mit Wasser abgespült und zur Neutralisation von anhaftenden Laugespuren 30 Sekunden in 15-proz. Salpetersäure getaucht. Hierauf wurde die Anode gründlich mit destilliertem Wasser gereinigt.

In einer Glaswanne mit den Innenmassen von 300 × 200 × 160 mm wurde an beiden Schmalseiten je eine Kathode aus Aluminiumblech von 100 × 150 mm eingesetzt.

---

[1]) Die elektrolyt. Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen, 116/17 (Dresden und Leipzig 1938).

[2]) Metal Ind. London **45**, 63 (1934).