

auf Fig. 1 eine Isotherme von 80° mit, welche den alten Befund von *O. Widmer* verschärft bestätigt und den in Frage stehenden Kurvenknick mit grösster Bestimmtheit aufzeigt.

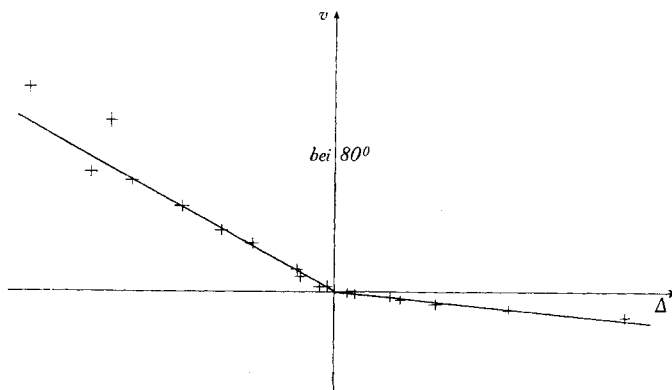
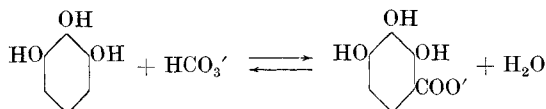


Fig. 1.



Was die Bedeutung des Knickes anlangt, so halten wir natürlich im Gegensatz zu *Porret* unsere vor kurzem gegebenen Darlegungen¹⁾ aufrecht²⁾.

Zürich, Physikal.-chem. Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule. März 1942.

58. Strukturchemische Untersuchungen VI.

Über eine reduzierende Aufspaltung des 5-Phenyl-4-methyl-thiazols

von H. Erlenmeyer und Marion Simon.

(26. III. 42.)

Über das Verhalten von Thiazolen bei Reduktionsversuchen liegen zwei ältere widersprechende Mitteilungen vor.

*P. Schatzmann*³⁾ hat auf 2,4-Dimethyl-thiazol in alkoholischer Lösung metallisches Natrium einwirken lassen und beschreibt als Reduktionsprodukte Äthylamin und Propylmercaptan. 4-Phenyl-2-methyl-thiazol wurde unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen. Eine spätere Arbeit von *A. Schuftan*⁴⁾ berichtet, dass bei

¹⁾ *E. Baur*, *Helv.* **24**, 783 (1941).

²⁾ Die Redaktion erklärt hiemit die Diskussion für geschlossen.

³⁾ *A.* **261**, 6 (1891).

⁴⁾ *B.* **27**, 1009 (1894).

der Reduktion des 2,4-Dimethyl-thiazols unter etwas abgeänderten Bedingungen eine Aufspaltung des Thiazolringes unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Äthyl-propyl-amin stattfindet.

Da uns einmal das Verhalten des Thiazolringes bei solchen Reduktionsversuchen im Zusammenhang mit Untersuchungen über die aromatische Struktur des Thiazols interessierte¹⁾, und sodann präparativ diese reduzierende Aufspaltung des Thiazols die Möglichkeit zur Darstellung biologisch wirksamer sekundärer Amine²⁾ bedeuten würde, haben wir am Beispiel des 5-Phenyl-4-methyl-thiazols den Verlauf einer solchen Reduktion untersucht.

5-Phenyl-4-methyl-thiazol lässt sich ausgehend von α -Brom- α -phenyl-aceton gewinnen. Die Kondensation mit Thioformamid wurde in ätherischer Lösung durchgeführt. 5-Phenyl-4-methyl-thiazol zeigt bei 25 mm einen Siedepunkt von 134—135°.

5,867 mg Subst. gaben 0,445 cm³ N₂ (16°, 722 mm)
C₁₀H₉NS Ber. N 8,48 Gef. N 8,51%

Das Pikrat des 5-Phenyl-4-methyl-thiazols, aus ätherischer Lösung gewonnen, zeigt den Smp. 147°.

4,605 mg Subst. gaben 0,6027 cm³ N₂ (27°, 703 mm)
C₁₆H₁₂O₇N₄S Ber. N 13,62 Gef. N 13,77%

Zur Reduktion wurde 5-Phenyl-4-methyl-thiazol in alkoholischer Lösung rasch auf gekörntes Natrium gegeben. Die Reduktion ist nach etwa 15 Minuten beendet. Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung entweicht Schwefelwasserstoff. Die saure Lösung wurde im Vakuum eingengt, dann mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und die gebildete Base in Äther aufgenommen. Die getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach der Entfernung des Äthers ein Öl, das zur Reinigung destilliert wurde. Bei 84° (13 mm) geht eine stark aminartig riechende, hygroskopische Base über, die sich als 1-Phenyl-2-methylamino-propan charakterisieren liess. Mit Hexachloroplatin(IV)-säure wurde ein gut krystallisierendes Salz vom Smp. 198—199° erhalten.

5,314 mg Subst. gaben 1,442 mg Pt
(C₁₀H₁₅N)₂·H₂PtCl₆ Ber. Pt 27,54 Gef. Pt 27,17%

Das aus der Base des Handelspräparates „Pervitin“ (= 1-Phenyl-2-methylamino-propan) gewonnene Salz der Hexachloroplatin(IV)-säure zeigt den gleichen Smp. von 198—199°. Eine Mischung der beiden Salze schmolz ohne Erniedrigung bei 198°.

¹⁾ H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser, Helv. **23**, 1268 (1940); H. Erlenmeyer und W. Schoenauer, Helv. **24**, 172 E (1941).

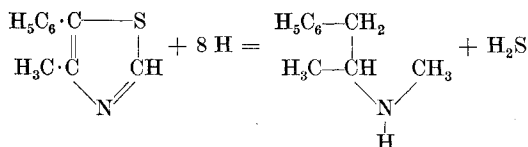
²⁾ Über die pharmakologischen Eigenschaften des früher von uns beschriebenen 2²-Amino-2-propyl-furans — Helv. **24**, 1210 (1941) — haben inzwischen G. A. Alles und G. A. Feigen — J. Pharmacol. exptl. Therap. **72**, 265 (1941) — berichtet.

Mit Phenylsenföl gibt die Base ein gut krystallisierendes Thioharnstoffderivat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den Smp. 134° zeigt.

4,431 mg Subst. gaben 0,433 cm³ N₂ (17°, 734 mm)

C₁₇H₂₀N₂S Ber. N 9,85 Gef. N 9,98%

Die Reduktion erfolgt demnach im Sinne der Gleichung:



Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

59. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques.

XXVIII. Action de l'arc électrique en haute et en basse fréquence, sur les systèmes azote-vapeur et air-vapeur d'eau

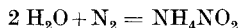
par E. Briner et H. Hoefer.

(27. III. 42.)

La participation de la vapeur d'eau aux réactions chimiques provoquées par les décharges électriques a fait l'objet d'un certain nombre de travaux; mais, ainsi qu'il résulte de la bibliographie du sujet — elle est exposée très sommairement ci-après — les résultats obtenus sont peu nombreux et, le plus souvent, incomplets et insuffisamment précis.

P. et A. Thénard¹⁾, les premiers auteurs qui paraissent s'être occupés du problème, ont fait agir l'effluve électrique sur l'azote contenu dans la vapeur d'eau. Ils admettent, sans fournir de résultats d'analyses, que dans ces conditions il se forme du nitrite d'ammonium.

Berthelot²⁾ et plus tard Losanitsch et Jovitschitch³⁾, toujours en opérant avec l'effluve, arrivent à la même conclusion et formulent la réaction par l'équation:



En soumettant le mélange N₂—H₂O vap. à l'étincelle ou à de hautes températures réalisées au moyen d'un four à enroulement d'iridium, Tower⁴⁾ obtient quelques cm³ du mélange NO+H₂, ce qui le porte à admettre une réduction de la vapeur d'eau par l'azote, selon l'équation:



Loeb⁵⁾, utilisant aussi l'étincelle traversant le système N₂—H₂O vap., obtient, après absorption du gaz dans l'eau, une solution acide avec un résidu composé d'hydrogène;

¹⁾ C. r. **76**, 1508 (1873).

³⁾ B. **30**, 138 (1897).

²⁾ Bl. [2] **27**, 338 (1877).

⁴⁾ B. **38**, 2945 (1905).

⁵⁾ Z. El. Ch. **14**, 556 (1908).