

SIEGFRIED HÜNIG, HEINZ BALLI und WALTER BRENNINGER

Über die anomale Reaktionsweise des 2-Amino-4.5-trimethylen-thiazols

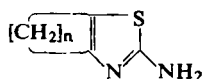
Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 31. März 1960)

Herrn Prof. Dr. F. Arndt mit herzlichen Wünschen zum 75. Geburtstag

Die Sonderstellung des 2-Amino-4.5-trimethylen-thiazols (IV) gegenüber Derivaten mit größerem carbocyclischem Ring wird untersucht. Es wird gezeigt, daß in dem schon beschriebenen Hydrat von IV das Wasser unter Aufhebung des Thiazolsystems chemisch gebunden ist. Die Struktur des Adduktes entspricht einem bisher unbekannten Zwischenprodukt der Thiazolringsynthese. Seine wahrscheinliche Bildungsweise wird besprochen.

2-Amino-thiazol und seine in 4-(und 5-)Stellung alkylierten Derivate lassen sich im allgemeinen glatt in sehr kupplungsaktive Diazoniumsalze überführen¹⁾. Von dieser Regel fanden H. ERLMEYER und W. SCHOENAUER²⁾ vor fast zwei Jahrzehnten eine bemerkenswerte Ausnahme. Aus dem in 4.5-Stellung durch einen Polymethylenring substituierten 2-Amino-thiazol bildet sich in normaler Weise nur dann ein Diazoniumsalz, wenn die Gliederzahl $n = 6$ (I), 5 (II) oder 4 (III) beträgt, während das 2-Amino-



I: $n = 6$	III: $n = 4$
II: $n = 5$	IV: $n = 3$

4.5-trimethylen-thiazol ($n = 3$, IV) „nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen diazotiert werden kann“ und sich rasch unter Bildung eines Öles zersetzt²⁾. Dieses Verhalten erklären die Verfasser als eine Auswirkung des Mills-Nixon-Effektes³⁾, ihre Ergebnisse lassen jedoch noch andere Deutungsmöglichkeiten zu, um deren Klärung wir uns bemüht haben.

Der auffällige Unterschied zwischen dem „Cyclohexeno“-Derivat III⁴⁾ und der „Cyclopenteno“-Verbindung IV zeigt sich schon bei den Basen. III existiert nur in einer Form, während IV außer als wasserfreie Base noch als Monohydrat auftritt, welches das Wasser selbst unter scharfen Trocknungsbedingungen nicht verliert²⁾. Dagegen sind die Hydrochloride von III und IV bisher nur als wasserfreie Verbindungen beschrieben²⁾. Diese Angaben legen den Verdacht nahe, daß im Hydrat der Base IV das Wasser *chemisch gebunden* ist. Ein Blick auf die Absorptionsspektren bestätigt diese Vermutung (Abbild. 1 und 2).

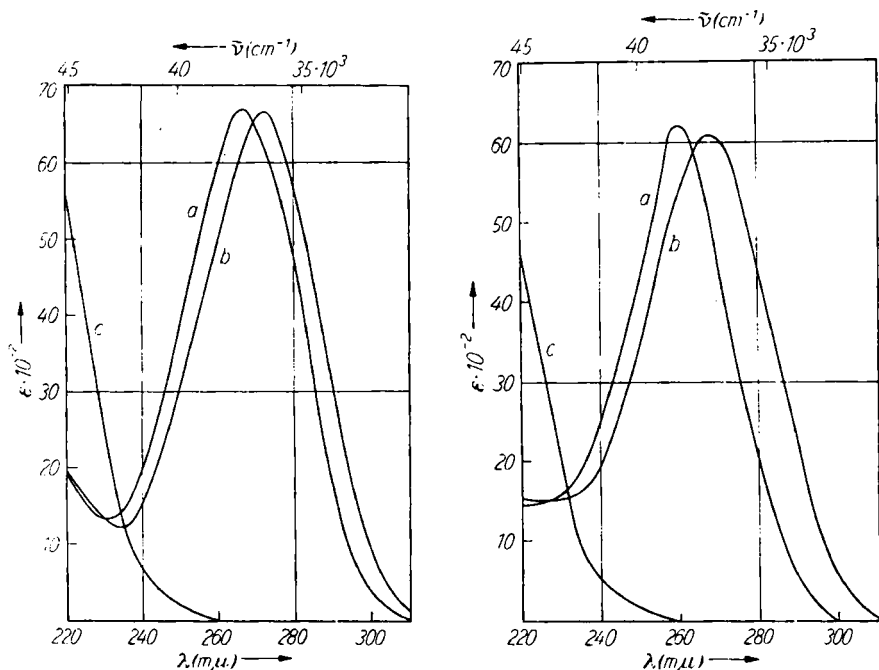
¹⁾ Vgl. K. HOLZACH, Die aromatischen Diazoverbindungen, S. 40, Verlag F. Enke, Stuttgart 1947.

²⁾ Helv. chim. Acta **24**, 272 E [1941]. Die Abhandlung enthält keine Versuchsangaben über Diazotierung und Kupplung.

³⁾ W. H. MILLS und I. G. NIXON, J. chem. Soc. [London] **1930**, 2510.

⁴⁾ Das gleiche gilt für I bzw. II mit ankondensiertem 8- bzw. 7-Ring.

Während sowohl die beiden wasserfreien Hydrochloride $\text{III} \cdot \text{HCl}$ und $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ als auch die wasserfreien Basen III und IV selbst ein fast identisches Spektrum mit der charakteristischen Thiazolbande bei etwa $270 \text{ m}\mu$ zeigen, ist bei der wasserhaltigen Base $\text{IV} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und dem von uns neu dargestellten Hydrochlorid $\text{IV} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ in



Absorptionsspektren von 2-Amino-4.5-tetramethylen-thiazol (III) und 2-Amino-4.5-trimethylen-thiazol (IV) in 96-proz. Alkohol

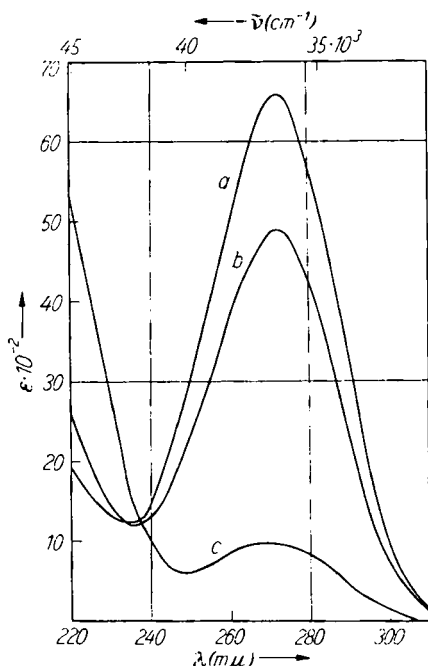
Abbild. 1 (links). Hydrochloride. a = $\text{III} \cdot \text{HCl}$, b = $\text{IV} \cdot \text{HCl}$, c = $\text{IV} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$

Abbild. 2 (rechts). Freie Basen. a = III, b = IV wasserfrei, c = $\text{IV} \cdot \text{H}_2\text{O}$

diesem Gebiet der Chromophor völlig verschwunden und hat einer ab etwa $250 \text{ m}\mu$ nach kürzeren Wellen steil ansteigenden Bande Platz gemacht, die bei $220 \text{ m}\mu$ ihr Maximum noch nicht erreicht hat. Damit ist die chemische Bindung des Wassers unter Aufhebung des Thiazolsystems sichergestellt.

Da die früheren Bearbeiter²⁾ nur die UV-Spektren der wasserfreien Hydrochloride, also $\text{III} \cdot \text{HCl}$ und $\text{IV} \cdot \text{HCl}$, aufgenommen haben, ist ihnen dieser Befund entgangen. Ihre Spektren stimmen übrigens nur für $\text{III} \cdot \text{HCl}$ mit unseren überein; für $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ finden sie eine viel niedrigere molare Extinktion bei $270 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2.9^2$), diese Arbeit: $\log \epsilon = 3.82$), zusammen mit einer nach kürzeren Wellen steil ansteigenden Bande²⁾. Die Ursache ist nunmehr klar: Während die freien Basen III und IV sowie $\text{III} \cdot \text{HCl}$ in wäßriger oder alkoholischer Lösung stabil sind, verschwindet die Thiazolbande von $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ bereits bei Raumtemperatur rasch. So haben sich nach 3 Stdn. in 96-proz. Alkohol 25%, in Wasser sogar 65% des wasserfreien Hydrochlorids $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ in das Solvens-Addukt verwandelt. Eine 24 Stdn. alte Lösung von $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ in Alkohol

(Abbild. 3, Kurve c) mit 85% umgesetztem $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ entspricht etwa der Zusammensetzung des in der Literatur²⁾ beschriebenen Spektrums.



Abbild. 3.
Absorptionsspektren
von $\text{IV} \cdot \text{HCl}$
in 96-proz. Alkohol
bei etwa 20°.
a) 10 Min. alte,
b) 3 Std. alte,
c) 24 Std. alte Lösung

Die besprochene Reaktion läßt sich auch präparativ leicht verwirklichen. Beim Rückflußkochen des relativ schwerlöslichen Salzes $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ in Wasser oder Alkohol geht letzteres bald in Lösung. Beim Eindampfen gewinnt man glatt das erwartete Salz $\text{IV} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ bzw. das Alkohol-Addukt $\text{IV} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{HCl}$, welches der wasserhaltigen Verbindung im UV-Spektrum völlig gleicht. Aus beiden Salzen lassen sich leicht die freien Basen $\text{IV} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{IV} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gewinnen.

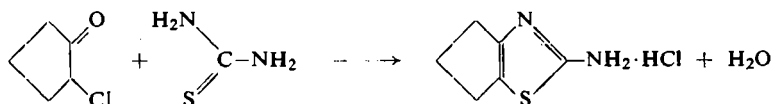
Dieses Verhalten liefert den Schlüssel zum Verständnis für unsere zahlreichen vergeblichen Versuche, die wasserfreie Base IV nach der Literaturvorschrift²⁾ zu gewinnen. Nach dieser wird eine wäßrige, mit Äther überschichtete Lösung des wasserfreien Salzes $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ mit Alkali geschüttelt und die Ätherphase sofort mit Kaliumcarbonat getrocknet. Wie nunmehr feststeht, liegt das kritische Stadium im sauren bis neutralen Gebiet: Nur eine ganz frisch bereitete Lösung von $\text{IV} \cdot \text{HCl}$, die außerdem nicht erhitzt worden ist, liefert greifbare Mengen an wasserfreier Base. Letztere entsteht ganz glatt, wenn man das feste Salz $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ in mit Äther überschichtete Natronlauge einträgt.

Aus dem gleichen Grunde läßt sich die beschriebene Umkristallisation des rohen Salzes $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ aus Alkohol²⁾ nur dann reproduzieren, wenn kleine Mengen rasch gelöst werden und die heiße Lösung sofort abgekühlt wird. Die gleichen Einschränkungen gelten für die günstigere Umkristallisation aus Wasser⁵⁾.

⁵⁾ Die Schmelzpunkte der unter diesen modifizierten Bedingungen dargestellten Verbindungen weichen z. T. erheblich von denen der Lit.²⁾ ab.

Die Addition des Wassers an IV ist *reversibel*. So nimmt die Extinktion der Thiazolbande von IV in 60-proz. Schwefelsäure laufend ab, diejenige von IV·H₂O dagegen laufend zu, um sich bei Raumtemperatur nach etwa 12 Stdn. bei $\epsilon \sim 1200$ ($\lambda_{\max} = 278 \text{ m}\mu$) zu treffen. Nimmt man die aus Abbild. 1 und 2 ablesbaren molaren Extinktionen von ~ 6000 für die wasserfreien Verbindungen auch hier als gültig an, so ergibt sich im Gleichgewicht in 60-proz. Schwefelsäure das Verhältnis IV : IV·H₂O $\sim 1 : 4$. Es sei vermerkt, daß unter den genannten Bedingungen die „Cyclohexeno“-Verbindung, III bzw. III·HCl, völlig stabil ist.

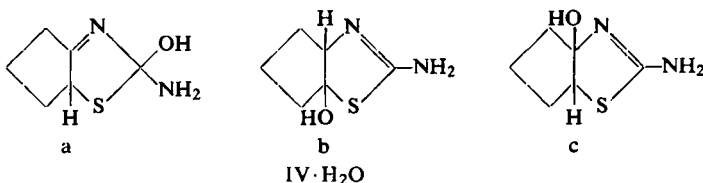
Ein weiteres Beispiel für die Reversibilität der Wasseranlagerung an IV·HCl stellt die thermische Umwandlung von IV·H₂O·HCl dar. Beim Erhitzen über 100° spaltet es glatt Wasser ab und geht in IV·HCl über. Nur so ist es zu verstehen, daß die unter Wasserabspaltung nach dem Schema



verlaufende Reaktion, die bei 80–130° durch Zusammenschmelzen der Komponenten bewerkstelligt wird, zu IV·HCl und nicht zu dessen Hydrat führt.

ZUR KONSTITUTION DES 2-AMINO-4.5-TRIMETHYLEN-THIAZOL-HYDRATES (IV·H₂O)

Da in IV·H₂O das aromatische Thiazolsystem aufgehoben ist, kommen für das Addukt die Formeln IV·H₂O a,b,c⁶⁾ in Frage.



IV·H₂O a ist sehr unwahrscheinlich, da ein solches Derivat zumindest nach Protonierung leicht Ammoniak abspalten sollte, was nie beobachtet wurde.

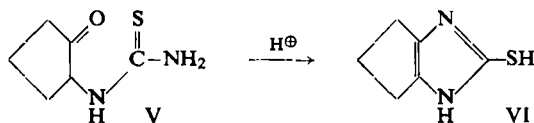
Die Entscheidung zwischen IV·H₂O b und c ist schwieriger. Beide Formeln entsprechen Δ^2 -Thiazolinen. In der Tat zeigen nur die Verbindungen mit aufgehobenem Thiazolsystem, nämlich IV·H₂O, IV·C₂H₅OH und IV·H₂O·HCl im IR-Spektrum eine intensive Bande bei 10.25, 10.24 bzw. 10.16 μ , die von W. OTTING und F. DRAWERT⁷⁾ als charakteristisch für Δ^2 -Thiazoline erkannt worden ist. In Übereinstimmung damit befindet sich das Kernresonanzspektrum. Die nur wenig gegliederte Bande der wasserfreien Base IV bei 120 Hz, die den 3 CH₂-Gruppen zuzuordnen ist, spaltet sich im Hydrat IV·H₂O in 3 getrennte Banden auf (118.5, 126.5, 141.5 Hz). Dieses Phänomen läßt sich auf das Verschwinden der Doppelbindung in 4.5-Stellung zurück-

⁶⁾ Die Protomerie an der Amidgruppierung bleibt unberücksichtigt.

⁷⁾ Chem. Ber. 88, 1469 [1955].

führen⁸⁾. Auch der hohe p_K -Wert von 7.27^{*)} der Base IV \cdot H₂O weist auf die Thiazolinstruktur, in der das stark basische Isothioharnstoff-System ($p_{K_a} = 9.71$ ⁹⁾) enthalten ist. Zum Vergleich kann allerdings nicht der p_K -Wert der wasserfreien Base IV, sondern nur der von III herangezogen werden, der bei 5.70^{*)} liegt. Der p_{K_a} -Wert des 2-Aminothiazols liegt bei 5.33⁹⁾, steigt aber erfahrungsgemäß durch Alkylgruppen in 4- und 5-Stellung.

Die Struktur IV \cdot H₂O b dürfte jedoch ebenfalls nicht vorliegen. Aus ihr sollten im Gleichgewicht wenigstens geringe Anteile der offenkettigen Form V entstehen. V entspricht jedoch der Konstitution der substituierten Thioharnstoffe, die nach A. WOHL



und W. MARCKWALD¹⁰⁾ in saurer Lösung nicht Thiazole, sondern Imidazole liefern. Damit sollte bei der Wasserabspaltung aus dem Hydrat VI entstehen.

Somit verbleibt Formel IV \cdot H₂O c, für die alle Indizien sprechen, insbesondere wenn man sich vor Augen hält, daß die Wasseranlagerung (und Abspaltung) nur von der protonierten Form aus stattfindet.

Betrachtet man die wasserfreie Base IV nicht nur als primäres heterocyclisches Amin, sondern zugleich als verkapptes Amidin und (vinyloges) Enamin, so sind bei der Protonierung die 3 isomeren Kationen VII, VIII und IX zu erwarten.

In Formel IX ist das Proton wie bei einem Enamin unter Bildung eines Immoniumsalzes addiert worden¹¹⁾, womit die Addition von Wasser bzw. Alkohol zu XI a bzw. XI b vorgezeichnet ist. XI a muß naturgemäß mit XII im Gleichgewicht stehen können. Daß jedoch die bicyclische Form XI vor XII bei weitem bevorzugt ist, geht aus der Existenz des Alkohol-Adduktes IV \cdot C₂H₅OH hervor, das XI b in seiner protonierten Form wiedergibt. Die reversible Reaktion mit dem Solvens dürfte über X a bzw. X b laufen. Die zugehörigen Basen IV \cdot H₂O bzw. IV \cdot C₂H₅OH sind als solche stabil, da sowohl das Hydroxyl- wie das Äthoxylion als Abgangsgruppe zu¹²⁾stark nucleophil sind.

Die allgemeine Thiazolsynthese aus α -Chlorketonen und Thioharnstoff¹²⁾ führt im vorliegenden Falle zweifellos über XII und XI a. Damit ist u. W. zum ersten Male ein Zwischenstoff bei diesem Ringschlußtyp gefaßt worden. XI a bzw. XII dürften gleichzeitig die Zwischenstufen für die zahlreichen, durch Säure katalysierten Umlagerungen sein, bei denen die 2-ständige Aminogruppe mit dem Hetero-N-Atom den Platz

^{*)} bei 25° in Methanol/Wasser (1:3) in 0.2 m Lösung bestimmt.

⁸⁾ Aufnahme und Deutung der Spektren verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. W. BRÜGEL, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen. Arbeitsfrequenz des Gerätes 40 MHz, Lösungsmittel Pyridin, Signal des Wassers als Nullpunkt.

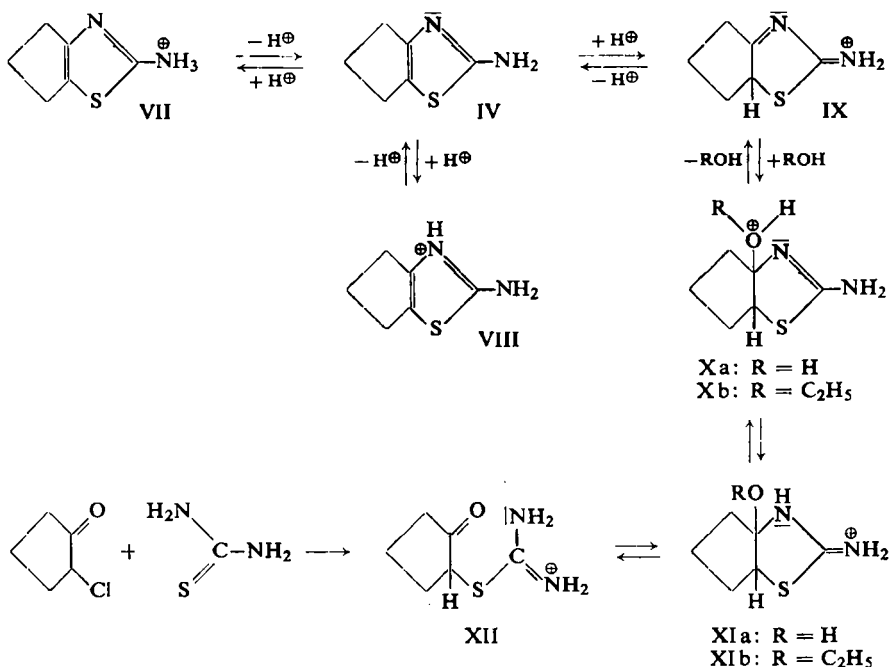
⁹⁾ A. ALBERT, R. GOLDACRE und J. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] 1948, 2240. Die Werte beziehen sich auf wäßrige Lösungen von 20°.

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 568 [1889]; vgl. K. HOFMANN in A. WEISSBERGER, „The Chemistry of Heterocyclic Compounds“, Imidazole, S. 80, Interscience Publishers, 1953.

¹¹⁾ Vgl. G. OPITZ, H. HELLMANN und H. W. SCHUBERT, Liebigs Ann. Chem. 623, 117–124 [1959], dort weitere Literatur.

¹²⁾ Vgl. R. H. WILEY, D. C. ENGLAND und L. C. BEHR in „Organic Reactions VI“, S. 367, Verlag J. Wiley & Sons, Inc., New York 1951.

tauscht¹³⁾. Sowohl Winkeldeformation als auch Konstellationsspannungen des starren Ringes führen im Cyclopenten zu einer gegenüber Cyclohexen energiereicheren Doppelbindung, wie die um 1.68 kcal größere Hydrierungswärme¹⁴⁾, die um den Faktor 20 rascher verlaufende Diensynthese mit Tetrachlor-cyclopentadien¹⁵⁾ sowie die Triazolbildung mit Phenylazid¹⁶⁾ zeigen. Diese Spannungen sollten im System der beiden



kondensierten Fünfringe der wasserfreien Base IV verstärkt auftreten. Der Energieaufwand bei der Aufhebung des aromatischen Zustandes durch Addition von Wasser oder Alkohol wird offenbar durch die Verminderung der Spannung und die Erhaltung der Mesomerie des Amidiniumsystems überkompensiert.

Wir danken dem FONDS ZUR FÖRDERUNG DER CHEMIE, sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die Unterstützung dieser Arbeiten. Fräulein D. REIFFEN danken wir für ihre Hilfe bei den Versuchen.

¹³⁾ Vgl. S. HÜNIG und W. LAMPE, J. prakt. Chem. [4] 8, 264 [1959]; H. BEYER, C. BISCHOFF und G. WOLTER, Chem. Ber. 89, 1095 [1956], dort weitere Lit.; analoge Umlagerungen bei Thiodiazolen: J. GOERDELER, A. HUPPERTZ und K. WEMBER, Chem. Ber. 87, 68 [1954]; Triazol: O. DIMROTH, Liebigs Ann. Chem. 364, 183 [1908]; Pyrimidine: H. C. CARRINGTON, F. H. S. CURD und D. N. RICHARDSON, J. chem. Soc. [London] 1955, 1858; D. J. BROWN, Earl HOERGER und S. F. MASON, ebenda 1955, 4035.

¹⁴⁾ G. B. KISTIAKOWSKY, J. R. RUHOFF, H. A. SMITH und W. E. VAUGHAN, J. Amer. chem. Soc. 59, 839 [1937]; 58, 137 [1936].

¹⁵⁾ K. ZIEGLER, H. SAUER, W. BRUNS, H. FROITZHEIM-KÜHLBORN und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 589, 122, 157 [1954].

¹⁶⁾ K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. 501, 8 [1933].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden im geschlossenen Röhrchen bestimmt. Die Spektren wurden mit dem Zeiß-Opton-Gerät M 4 Q aufgenommen.

2-Amino-4.5-tetramethylen-thiazol (III) sowie dessen Hydrochlorid ($\text{III} \cdot \text{HCl}$) ließen sich glatt nach l. c.²⁾ darstellen.

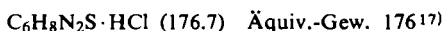
2-Amino-4.5-trimethylen-thiazol-hydrochlorid (IV · HCl): 9.0 g frisch dest. *2-Chlor-cyclopentanon* (Sdp._{11} 74.5–75°) werden mit 5.5 g feingepulvertem *Thioharnstoff* in einem 25-ccm-Erlenmeyer-Kolben auf 70° erhitzt. Man rührt die wieder flüssig gewordene Masse mit einem Thermometer. Sobald die Temperatur auf 80° steigt, kühlt man mit Wasser und hält die Mischung 3–4 Min. bei 80–85°, bis plötzlich eine heftige Reaktion einsetzt und die Temperatur auf ~130° steigt. Das erhaltene Produkt wird mit Alkohol verrieben, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Aus 5 Ansätzen erhält man 41.6 g farbloses Hydrochlorid. Äquiv.-Gew. ber. 176.7, gef. 177¹⁷⁾.

Die alkoholischen Mutterlaugen werden sobald als möglich i. Vak. eingedampft, der verbleibende Sirup auf 100° erwärmt, wobei teilweise Kristallisation einsetzt. Nach Erkalten wird mit Alkohol und etwas Äther verrieben, die Kristalle werden abgesaugt. 12.3 g blaßgelbes Hydrochlorid. Äquiv.-Gew. ber. 176.7, gef. 176¹⁷⁾. Gesamtausbe. 53.9 g (80.5 % d. Th.).

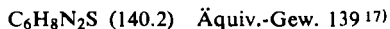
Umkristallisation aus Wasser oder 90-proz. Alkohol gelingt nur in kleinen Mengen bei raschem Arbeiten.

5 g rohes $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ werden portionsweise in 10 ccm heißem Wasser rasch gelöst, sofort unter der Wasserleitung abgekühlt, nach 3 Min. abgesaugt und sofort i. Vak. getrocknet. 1.65 g schwach graue, feine Prismen. Schmp. 245–247° (Zers. unter Dunkelfärbung).

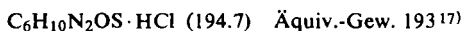


2-Amino-4.5-trimethylen-thiazol (IV): Eine Lösung von 20 g Kaliumcarbonat in 100 ccm Wasser wird mit 50 ccm Äther überschichtet. Man trägt allmählich 10 g rohes $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ ein und schüttelt, bis eine klare Lösung entsteht. Die wäßrige Phase wird einmal nachgeäthert. Die Ätherlösungen werden nach Trocknen über Na_2SO_4 verdampft und der halbste Rückstand (7.8 g) in 20 ccm Benzol heiß gelöst. Die filtrierte Lösung wird mit 20 ccm heißem Cyclohexan versetzt und beim Erkalten gerieben. Die Base kristallisiert langsam aus. Sie wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Ausb. 6.3 g.

Aus 40 ccm Äther umkristallisiert, 5.0 g (63 % d. Th.) farbloses Kristallpulver. Schmp. 102–103° (Lit.²⁾: 93–94°).



2-Amino-4-hydroxy-4.5-trimethylen-Δ²-thiazolin-hydrochlorid (IV · H₂O · HCl): 5.0 g rohes $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ werden in 20 ccm Wasser (+ 1 Tropfen konz. Salzsäure) heiß gelöst. Nach 2 stdg. Stehenlassen bei 80° dampft man die Lösung i. Vak. zur Trockne und kristallisiert den Rückstand aus 70 ccm Eisessig + 5 Tropfen Wasser um. Ausb. 3.9 g (70 % d. Th.) farblose Kristalle. Schmp. 231° unter Dunkelfärbung, Sintern ab 130–135°. Auf dem Kofler-Block sublimiert die Substanz ab 170°. Das Sublimat zeigt in Alkohol das Thiazolspektrum von $\text{IV} \cdot \text{HCl}$.



2-Amino-4-hydroxy-4.5-trimethylen-Δ²-thiazolin (IV · H₂O c): 10.0 g rohes $\text{IV} \cdot \text{HCl}$ werden nach obiger Vorschrift mit Wasser umgesetzt. Der Rückstand der eingedampften Lösung

¹⁷⁾ Titration des in Acetanhydrid gelösten Salzes mit Perchlorsäure/Eisessig nach R. REISS, Z. analyt. Chem. 167, 16 [1959].

wird mit 10 g Kaliumcarbonat in 10 ccm Wasser erwärmt, bis alles gelöst ist. Der Rückstand der wiederum völlig i. Vak. zur Trockne gedampften Lösung wird gepulvert und zweimal mit je 50 ccm Aceton ausgekocht. Der Abdampfrückstand liefert beim Verreiben mit 50 ccm Äther 6.4 g fast farblose Kristalle, die aus 100 ccm Essigester + 3 Tropfen Wasser umkristallisiert werden. Ausb. 5.5 g (63% d. Th.) farblose, feine Nadelchen. Schmp. 125–127°(Lit.²): 124 bis 125°).

$C_6H_{10}N_2OS$ (158.2) Äquiv.-Gew. 158¹⁸⁾

2-Amino-4-äthoxy-4.5-trimethylen-Δ²-thiazolin (IV·C₂H₅OH): 0.88 g rohes IV·HCl werden in 20 ccm absol. Alkohol gekocht, bis Lösung eintritt. Die erkaltete Lösung wird nach Aufbewahren über Nacht i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 15 ccm Essigester und 10 ccm 2 n Na₂CO₃ geschüttelt, bis alles klar gelöst ist. Man schüttelt die wäßrige Phase mit 5 ccm Essigester nach und verdampft die Essigesterlösungen nach Trocknen über Na₂SO₄ i. Vak. Den festen Rückstand kristallisiert man aus 5 ccm Essigester um und trocknet an der Luft. Ausb. 0.58 g (62% d. Th.); Schmp. 139°.

$C_8H_{14}N_2OS$ (186.3) Ber. C 51.58 H 7.58 N 15.05 Gef. C 51.67 H 7.25 N 15.18
Äquiv.-Gew. 188¹⁸⁾

¹⁸⁾ Durch Titration der in Eisessig gelösten Substanz mit Perchlorsäure/Eisessig: P. C. MARKUNAS und J. A. RIDDIK, *Analytic. Chem.* **23**, 337 [1951].

ARTHUR LÜTTRINGHAUS und NORBERT ENGELHARD¹⁾

Thia-Aromaten, II²⁾

1- und 2-Thia-naphthaliniumsalze

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 9. April 1960)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. F. Arndt zum 75. Geburtstag gewidmet

Die unsubstituierten Grundkörper der Benzo-thiopyryliumverbindungen, das 1- und das 2-Thia-naphthaliniumperchlorat sowie das 6.7-Dimethoxy-1-thia-naphthaliniumperchlorat werden auf mehreren Wegen erstmalig dargestellt, ihre chemischen Eigenschaften beschrieben, die Absorptionsspektren diskutiert.

In grundlegenden Untersuchungen hat FRITZ ARNDT mit seiner Schule die Fundamente der Chemie der Thiochromanone³⁾, Thiochromone⁴⁾, der Thioflavanone³⁾ und Thiocumarindiole⁵⁾ gelegt. Daneben haben F. KROLLPFEIFFER⁶⁾ und J. v. BRAUN

¹⁾ Dissertat. Univ. Freiburg i. Br. 1959.

²⁾ I. Mitteil.: A. LÜTTRINGHAUS und N. ENGELHARD, *Naturwissenschaften* **44**, 584 [1957].

³⁾ F. ARNDT, W. FLEMMING, E. SCHOLZ und V. LÖWENSOHN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **56**, 1269 [1923].

⁴⁾ F. ARNDT, W. FLEMMING, E. SCHOLZ, V. LÖWENSOHN, G. KÄLLNER und B. EISTERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **58**, 1612 [1925].

⁵⁾ F. ARNDT, Lotte LOEWE und Ertugrul AYCA, *Chem. Ber.* **84**, 329 [1951].

⁶⁾ F. KROLLPFEIFFER, H. SCHULTZE, E. SCHLUMBOHM und E. SOMMERMEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **58**, 1654 [1925].