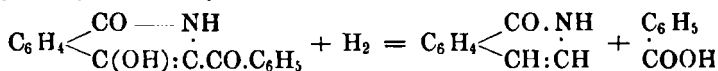


lang auf 170° erhitzt, so erhält man einen farblosen Krystallbrei, der nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser sich zum Theil in Ammoniak löst. Der ammoniaklösliche Antheil ist Benzoësäure, der ammoniakunlösliche ist Isocarbostyril vom Schmp. 208°; somit ist das Oxybenzoylisocarbostyril nach dem Schema

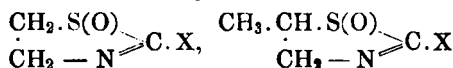


reducirt, beziehungsweise gespalten worden.

#### 428. Fritz Saulmann: Ueber einige Thiazoline und Oxazoline.

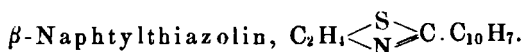
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Unter Benutzung der von S. Gabriel <sup>1)</sup> angegebenen Methoden habe ich von der  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Naphtoësäure und von der  $p$ -Brombenzoësäure ausgehend Thiazoline, resp. Oxazoline der allgemeinen Formeln



dargestellt, in welchem X =  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, resp.  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, resp. Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> bedeutet.

##### I. Thiazoline.



2 g  $\beta$ -Naphtoësäurethiamid werden mit 14 ccm Aethylenbromid am Rückflusskühler ca. 17 Stunden gekocht. Unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff scheidet sich aus der Lösung ein dunkelgefärbter Niederschlag ab, den man abfiltrirt, auf Thon presst und dann kurze Zeit unter Zusatz von Thierkohle mit Wasser kocht. Die Lösung scheidet beim Erkalten bromwasserstoffsäures  $\beta$ -Naphtylthiazolin aus, das sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lässt, und aus dem die freie Base mit Ammoniak niedergeschlagen werden kann. Sie ist farblos, löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und schmilzt bei 80°.

Sie lässt sich auch wie folgt bereiten: 1.8 g Naphtoësäure-Thiamid werden mit 2 g Bromäthylaminbromhydrat gut gemengt und unter Umrühren im Glycerinbad auf 150--160° 1 Stunde erhitzt. Das Reactionsproduct,  $\beta$ -Naphtylthiazolinbromhydrat, wird mit 50 ccm Wasser erwärmt und filtrirt. Aus dem Filtrat wird die Base wie zuvor isolirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 157; 24, 783; 29, 2609.

0.1442 g Sbst.: 0.3854 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O. — 0.1471 g Sbst.: 9 ccm N (24°, 752 mm). — 0.1724 g Sbst.: 0.1858 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>SN. Ber. C 73.24, H 5.16, N 6.57, S 15.02.

Gef. » 72.89, » 5.58, » 6.79, » 14.80.

Das Hydrobromat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>SNBr, ist schwach gelblich, schmilzt bei 213° und löst sich schwerer in kaltem Wasser.

0.4627 g Sbst.: 0.2990 g AgBr.

Ber. Br 27.21. Gef. Br 27.50.

Das Chloroplatinat, (C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>SN)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, scheidet sich in Krystallen vom Schmp. 218° aus.

0.1750 g Sbst.: 0.0410 g Pt.

Ber. Pt 23.51. Gef. Pt 23.43.

$\alpha$ -Naphthylthiazolin, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> $\left\langle \begin{smallmatrix} S \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle$ C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

Man erhitzt 5 g  $\alpha$ -Naphtoësäurethiamid mit 50 ccm Aethylenbromid ca. 8 Stunden am Rückflusskühler. Nachdem die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat, wird das überschüssige Aethylenbromid verjagt und das Product mit Wasser und etwas Salzsäure aufgeköcht und filtrirt. Aus dem Filtrat fällt durch Ammoniak die Base als Emulsion. Sie wird mit Aether aufgenommen und bleibt nach dem Verdampfen desselben als ölige Schmiere zurück. Zur Charakterisierung führte ich sie in das Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NS, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, über, das aus der ätherischen Lösung der Base durch ätherische Pikrinsäure in gelben Krystallen vom Schmp. 162° ausfällt.

0.1554 g Sbst.: 17.8 ccm N (23°, 758 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>SN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 12.67. Gef. N 12.88.

$\alpha$ -Naphthyl- $\beta$ -Methyl-Thiazolin, CH<sub>3</sub>.CH.S  
CH<sub>2</sub>.N $\right\rangle$ C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

Werden 1.8 g  $\alpha$ -Naphtoësäure-Thiamid mit der äquimolekularen Menge  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat im Reagensglas  $\frac{3}{4}$  Stunden auf 150° erwärmt, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeköcht, filtrirt und das Filtrat mit Natronlauge versetzt, so fällt die neue Base als Oel aus. Sie wurde ausgeäthert und charakterisirt als Chloroplatinat, (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NS)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

0.1400 g Sbst.: 0.0314 g Pt.

Ber. Pt 22.53. Gef. Pt 22.41.

$\beta$ -Naphthylpenthiazolin, CH<sub>2</sub> $\left\langle \begin{smallmatrix} CH_2.S \\ CH_2.N \end{smallmatrix} \right\rangle$ C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>,

welches, isomer mit der vorgenannten Base, entsteht, wenn man  $\beta$ -Naphtoësäurethiamid (4.5 g) mit Trimethylenchlorobromid (20 ccm) 5 Stunden am Rückflusskühler kocht, wobei das Thiamid zunächst in Lösung geht. Dann scheidet sich ein hellbrauner Niederschlag ab, den man abfiltrirt und mit heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle löst

und aus dem man die Base mit Ammoniak fällt. Sie schmilzt bei 82°, ist gelblich-weiss und löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform.

0.0668 g Sbst.: 3.9 ccm N (28°, 760 mm). — 0.1712 g Sbst.: 0.1712 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>SN. Ber. N 6.16, S 14.10.

Gef. » 6.41, » 13.73.

Das Pikrat, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>SN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, bildet gelbe Krystalle, ist in Aether und Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 169°.

0.1860 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 769 mm).

Ber. N 12.28. Gef. N 12.00.

Das Chloroplatinat, (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>SN)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, ist von schwach gelber Farbe.

0.0756 g Sbst.: 0.0172 g Pt.

Ber. Pt 22.75. Gef. Pt 22.75.

α-Naphtylpenthiazolin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>< $\begin{smallmatrix} S \\ N \end{smallmatrix}$ >C.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>,

entsteht analog der vorigen Base aus α-Naphtoësäurethiamid, ist farblos, schmilzt bei 103° und löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Aether, Benzol.

0.1992 g Sbst.: 0.5416 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O. — 0.1486 g Sbst.: 8.4 ccm N (27°, 762 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NS. Ber. C 74.01, H 5.74, N 6.16.

Gef. » 74.15, » 5.98, » 6.26.

Das Chlorhydrat, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>SN, HCl, krystallisirt aus Salzsäure und zersetzt sich bei 260° unter Dunkelfärbung.

0.7860 g Sbst.: 0.4150 g AgCl.

Ber. Cl 13.47. Gef. Cl 13.37.

Das gelbe Chloroplatinat, (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>SN)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, ergab bei der Analyse:

0.1896 g Sbst.: 0.0426 g Pt.

Ber. Pt 22.75. Gef. Pt 22.47.

*p*-Brombenzoësäurethiamid, Br.C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>.CS.NH<sub>2</sub>.

4 g *p*-Brombenzonitril werden mit 30 ccm alkoholischem Schwefelammonium im Rohr 1½ Stunden auf 100° erhitzt; aus der alkoholischen Lösung fällt alsdann durch Wasser das Thiamid als gelber Niederschlag aus, der aus heissem Alkohol in gelben, schiefe abgestumpften Prismen vom Schmp. 145° anschießt und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig löst.

0.2686 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 766 mm). — 0.1578 g Sbst.: 0.1382 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NSBr. Ber. N 6.48, Br 37.04.

Gef. » 6.36, » 37.26.

*p*-Bromphenylthiazolin,  $C_2H_4 < \underset{S}{N} > C_6H_4.Br$ ,

entsteht, wenn 1.2 g *p*-Brombenzoesäurethiamid mit 15 ccm Aethylenbromid am Rückflusskühler 4 Stdn. gekocht werden. Nachdem das überschüssige Aethylenbromid mit Wasserdampf abgetrieben worden ist, fällt man aus der filtrirten wässrigen Lösung mit Natronlauge die Base, die beim Erkalten erstarrt. Sie krystallisirt in langen, derben Nadeln vom Schmp. 88°.

0.1295 g Sbst.: 7 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1856 g Sbst.: 0.1458 g AgBr, 0.1754 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_9H_8BrNS$ . Ber. N 5.79, Br 33.06, S 13.22.

Gef. » 6.19, » 33.41, » 12.95.

Das Pikrat,  $C_{15}H_{11}SN_4O_7Br$ , ist gelb, in Wasser und Aether fast unlöslich und schmilzt bei 202°.

0.1550 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 760 mm).

Ber. N 11.89. Gef. N 11.87.

Das Chloroplatinat,  $(C_9H_8SNBr)_2, H_2PtCl_6$ , bildet kleine, gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen.

0.1050 g Sbst.: 0.0232 g Pt.

Ber. Pt 21.99. Gef. Pt 22.10.

*p*-Bromphenyl- $\beta$ -Methylthiazolin,  $C_3H_6 < \underset{S}{N} > C_6H_4.Br$ ,

bildet sich, wenn 1 g *p*-Brombenzoesäurethiamid mit 1 g  $\beta$ -Brompropylamin unter Umrühren auf 130—140° ca. 2 Stdn. erhitzt wird. Das Reactionsproduct, eine braune Schmiere, wird mit Wasser aufgekocht, die Lösung von einem dunklen Oel abfiltrirt und aus ihr die Base durch Ammoniak als Emulsion gefällt.

Sie bildet ein gelbes Pikrat,  $C_{16}H_{13}SN_4O_7Br$ , vom Schmp. 182°:

0.1630 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 748 mm).

Ber. N 11.55. Gef. N 11.38,

und ein bräunlich-gelbes Chloroplatinat,  $(C_{10}H_{10}SNBr)_2, H_2PtCl_6$ .

0.1117 g Sbst.: 0.0234 g Pt.

Ber. Pt 21.06. Gef. Pt 20.95.

## II. Oxazoline.

$\beta$ -Naphtoësäure-Bromäthylamid,  $C_{10}H_7.CO.NH.C_2H_4.Br$ .

2 g Bromäthylaminbromhydrat in 40 ccm eiskaltem Wasser werden mit Natronlauge und 2 ccm  $\beta$ -Naphtoësäurechlorid, das zweckmässig in wenig Benzol gelöst ist, unter Kühlung durch Eiswasser tüchtig durchgeschüttelt.

Das anfangs ölige, bald erstarrte Product (ca. 3.1 g) wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Toluol

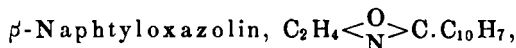
umkrystallisirt, worauf es den Schmp. 152° zeigt. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Benzol, Toluol.

0.1614 g Sbst.: 0.3310 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O. — 0.1690 g Sbst.: 8 ccm N (23°, 759 mm). — 0.2136 g Sbst.: 0.1440 g AgBr.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>NOBr. Ber. C 56.12, H 4.32, N 5.04, Br 28.75.

Gef. » 55.93, » 4.74, » 5.33, » 28.69.

Zur Ueberführung in das



werden 2 g Bromäthyl- $\beta$ -Naphtoësäureamid unter Umschütteln mit 8 ccm alkoholischem Kali (ca. 2 $\frac{1}{2}$ -proc.) auf dem Wasserbade ca. 5 Minuten erwärmt. Es scheidet sich Bromkalium ab. Durch Wasserzusatz fällt Naphtyloxazolin aus; man zieht es mit Aether aus, verdunstet das Extract und behandelt die dabei verbliebene schmierige Masse mit verdünnter Salzsäure, welche das Oxazolin aufnimmt, und aus der es durch Ammoniak wieder abgeschieden wird.

0.1680 g Sbst.: 0.4871 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O. — 0.1832 g Sbst.: 0.5312 g CO<sub>2</sub>, 0.0968 g H<sub>2</sub>O. — 0.1604 g Sbst.: 10.2 ccm N (25°, 758 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 79.19, H 5.58, N 7.11.

Gef. » 79.07, 79.08, » 5.83, 5.87, » 7.07.

Das Bichromat, (C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ist gelb und bräunt sich bereits beim Trocknen im Vacuum.

0.1590 g Sbst.: 0.0402 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ber. Cr 17.13. Gef. Cr 17.36.

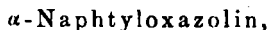
$\alpha$ -Naphtoësäure-Bromäthylamid, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CO.NH.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.Br, bildet sich analog der  $\beta$ -Verbindung. Es ist löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 97°.

0.1610 g Sbst.: 0.3328 g CO<sub>2</sub>, 0.0678 g H<sub>2</sub>O. — 0.2266 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 763 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>NOBr. Ber. C 56.12, H 4.32, N 5.04.

Gef. » 56.37, » 4.68, » 4.87.

Es verwandelt sich analog der  $\beta$ -Verbindung in



welches farblose Krystalle bildet, die sich in Aether und Alkohol lösen und bei 50° schmelzen.

0.1742 g Sbst.: 11 ccm N (25°, 759 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. N 7.11. Gef. N 7.03.

Das Bichromat, (C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ist gelb und färbt sich im Vacuum oberflächlich braun.

0.2712 g Sbst.: 0.0644 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ber. Cr 17.13. Gef. Cr 16.30.

Das Chloroplatinat, (C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, tritt in gelben, kleinen Nadeln auf.

0.1572 g Sbst.: 0.0384 g Pt.

Ber. Pt 24.44. Gef. Pt 24.43.

**$\beta$ -Naphtoësäure- $\beta$ -Brompropylamid**,  $C_{10}H_7.CO.NH.C_3H_6.Br$ , aus  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat und  $\beta$ -Naphtoësäurechlorid unter Zusatz von wenig Benzol analog den vorigen Amiden hergestellt, krystallisirt aus Toluol, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Aether.

0.1572 g Sbst.: 0.3322 g  $CO_2$ , 0.0788 g  $H_2O$ . — 0.1980 g Sbst.: 8.6 ccm N ( $21^\circ$ , 744 mm).

$C_{14}H_{14}NOBr$ . Ber. C 57.53, H 4.79, N 4.79.

Gef. » 57.63, » 5.57, » 4.84.

Es verwandelt sich in

**$\beta$ -Naphtyl- $\beta$ -Methyloxazolin**,  $C_3H_6 < \overset{O}{N} > C.C_{10}H_7$ ,

wenn man es mit alkoholischer Kalilauge einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Wasserzusatz fällt eine röthliche Schmiere aus, die man mit Aether auszieht, welcher beim Verdunsten die Base als Syrup hinterlässt.

Ihr Pikrat,  $C_{14}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$ , scheidet sich aus der ätherischen Lösung in gelben Krystallen vom Schmp.  $197^\circ$  aus.

0.1940 g Sbst.: 22.8 ccm N ( $23^\circ$ , 744 mm).

Ber. N 12.73. Gef. N 12.96.

Das Chloroplatinat,  $(C_{14}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$ , bildet hellgelbe Krystalle vom Schmp.  $209^\circ$ .

0.1732 g Sbst.: 0.0405 g Pt.

Ber. Pt 23.40. Gef. Pt 23.38.

**$\alpha$ -Naphtoësäure- $\beta$ -Brompropylamid**,

analog wie die  $\beta$ -Verbindung erhalten, krystallisirt aus Toluol in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmp.  $100^\circ$ .

0.1918 g Sbst.: 0.4058 g  $CO_2$ , 0.0956 g  $H_2O$ . — 0.1932 g Sbst.: 8.4 ccm N ( $21^\circ$ , 762 mm). — 0.1750 g Sbst.: 0.1126 g AgBr.

$C_{14}H_{14}NOBr$ . Ber. C 57.53, H 4.79, N 4.79, Br 27.40.

Gef. » 57.70, » 5.54, » 4.95, » 27.35.

**$\alpha$ -Naphtyl- $\beta$ -Methyloxazolin**

ist wie die  $\beta$ -Verbindung flüssig; es bildet ein aus ätherischer Lösung in gelben Krystallen sich abscheidendes Pikrat,  $C_{14}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$ , vom Schmp.  $170^\circ$ .

0.1070 g Sbst.: 12.2 ccm N ( $20^\circ$ , 764 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O_8$ . Ber. N 12.73. Gef. N 13.12.

Das Chloroplatinat,  $(C_{14}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$ , stellt hellgelbe, zu Haufen zusammengeballte Nadeln vom Schmp.  $197^\circ$  dar.

0.1188 g Sbst.: 0.0276 g Pt.

Ber. Pt 23.40. Gef. Pt 23.23.