

8. *p*-Chlor-benzol-sulfosäure. 6 g des Natriumsalzes mit 6 g NaOH in 50 ccm Wasser 30 Stunden lang auf 300° erhitzt. Die Lösung enthält das ganze Chlor in Form von Kochsalz; beim Ausäthern wurde eine Spur Phenol gewonnen, während das Hauptprodukt, die *p*-Phenol-sulfosäure, in Lösung blieb und durch Kupplungsreaktion nachgewiesen wurde.

#### 446. Marcel Bachstex: Über einige Thiazole und Oxazole.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. November 1914.)

In seinen Arbeiten über Thiazole und Oxazole<sup>1)</sup> wies S. Gabriel nach, daß aus acylierten  $\alpha$ -Aminoketonen,



in welchen  $R_1$  und  $R_{II}$  Alkyl oder Aryl bedeuten, unter dem Einfluß von Phosphorsulfid resp. -chlorid Thiazole resp. Oxazole:



hervorgehen.

So wurden z. B. aus Benzamino-aceton resp. -acetophenon und aus Acetamino-aceton die entsprechenden Azole gewonnen.

Im Anschluß hieran versuchte ich, zu Körpern dieser Reihe zu gelangen, welche

1. statt eines Aryls oder Alkyls ein Wasserstoffatom oder
2. statt des Methinwasserstoffs ein Alkyl enthielten.

Die Resultate sind nachstehend kurz beschrieben:

##### I. Verhalten des Benzamino-acetals, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Je 2 g Benzamino-acetal und Phosphorpentasulfid werden innig gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt bis das Schäumen aufhört. Hierauf zerstört man mit etwas Wasser das überschüssige Phosphorpentasulfid, gibt ca. 1 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, filtriert und fügt zum Filtrat so viel Natronlauge, daß es gerade noch sauer bleibt, bläst die Base mit Wasserdampf ab und äthert das Destillat aus. Nach dem Verdunsten des Äthers geht die Base bei 263—264° (772 mm) als Öl über, Ausbeute 0.3 g. Angesichts der geringen zur Verfügung stehenden Menge dürfte der Siedepunkt etwas zu niedrig gefunden sein; Hubacher<sup>2)</sup> gibt ihn zu 267—269° bei 732 mm an.

<sup>1)</sup> B. 43, 134, 1283 [1910]; s. a. K. Rüdénburg, B. 46, 3561 [1913].

<sup>2)</sup> A. 259, 234.

Daß Hubachers 2-Phenyl-thiazol vorliegt, folgt aus der Analyse des Chloroplatinats,  $(C_9H_7NS)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$  [gelbrote rhombische Plättchen, die bei 198—199° (unkorr.)<sup>1)</sup> unter Gasabgabe zu einer roten Flüssigkeit schmelzen]. Die beiden Moleküle Krystallwasser werden beim Erhitzen auf 110° abgegeben.

0.2098 g Sbst. (lufttrocken): 0.0104 g  $H_2O$ . — 0.1994 g Sbst. (wasserfrei): 0.0536 g Pt.

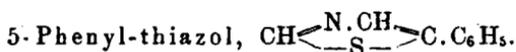
$(C_9H_7NS)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.69. Gef.  $H_2O$  4.96.

$(C_9H_7NS)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 26.64. Gef. Pt 26.88.

Das Pikrat schmolz, wie auch Hubacher angibt, bei 125°. Versuche, das entsprechende 2-Phenyl-oxazol mittels  $PCl_5$  oder dem von R. Robinson<sup>2)</sup> benutzten Kondensationsmittel (d. i. Schwefelsäure) zu bereiten, waren erfolglos.

## II. Verhalten des $\omega$ -Formamino-acetophenons.

Zur Gewinnung des Formamino-acetophenons bediente ich mich der Vorschrift von A. Pictet und A. Gams<sup>3)</sup>, ohne jedoch die angegebene Ausbeute von 1.5 g  $\omega$ -Formamino-acetophenon aus 5 g  $\omega$ -Amino-acetophenon-Chlorhydrat zu erzielen; ich erhielt vielmehr stets nur 0.9—1 g Rohprodukt und 0.6 g aus Ligroin und Petroläther umkrystallisierte Substanz, die aber nicht, wie angegeben, bei 70—71°, sondern bei 81—82° schmolz.



1 g  $\omega$ -Formamino-acetophenon wird mit 1.5 g Schwefelphosphor gut gemischt und auf dem Wasserbade 10 Minuten erwärmt. Die nach heftiger Reaktion entstandene dunkelbraune Masse wird, wenn das Schäumen aufgehört hat, mit Wasser erwärmt, bis das überschüssige Phosphorpentasulfid zerstört ist. Man säuert mit einigen ccm konzentrierter Salzsäure an, filtriert, macht mit Natronlauge gerade alkalisch und treibt die Base mit Wasserdampf als belles Öl ab. Beim Erkalten des Destillats erstarrt sie resp. scheidet sich in feinen irisierenden Blättchen aus.

Sie ist das erwartete 5-Phenyl-thiazol. Zur Analyse wurde über Chlorcalcium getrocknet.

<sup>1)</sup> Nach Hubacher schmilzt das Salz bei 173—175°. Die Differenz des Schmelzpunktes ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Salz beim Schmelzen zerfällt, der Schmelzpunkt also vom Tempo des Erhitzens abhängt.

<sup>2)</sup> Soc. 95, 2167 [1909]. <sup>3)</sup> B. 43, 2387 [1910].

0.0998 g Sbst.: 0.1412 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NS. Ber. S 19.90. Gef. S 19.44.

Ausbeute 0.6 g Phenyl-thiazol, d. h. 70% der Theorie.

Die Base schmilzt bei 45–46°, während das isomere 4-Phenyl-thiazol<sup>1)</sup> bei 52° schmilzt und das 2-Phenyl-thiazol<sup>2)</sup> flüssig ist.

Die freie Base hat einen eigentümlichen pilzartigen Geruch; sie ist leicht in Äther, Alkohol und Benzol, schwerer in Petroläther, nur wenig in heißem Wasser, in kaltem fast gar nicht löslich.

Das Chlorhydrat wird beim vorsichtigen Eindampfen der stark salzsauren Lösung der Base in hygroskopischen Nadeln erhalten und durch viel Wasser wie durch Erwärmen gespalten.

Das schwer lösliche Chloroplatinat, (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NS, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, fällt als gelber mikroskopischer Niederschlag, der bei 281–282° unter Rotfärbung und Gasabgabe sich zersetzt.

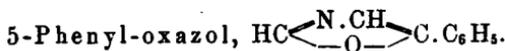
0.2479 g Sbst.: 0.0667 g Pt.

(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 26.68. Gef. Pt 26.92.

Das Goldsalz schießt in gelbroten, rhombischen Plättchen an, die bei 170° sintern, bei 185° schmelzen und sich bei ungefähr 223° zersetzen.

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Kaliumbichromat eine gelbe Emulsion, die bald zu kleinen, glänzenden, ockergelben Stäbchen und Nadeln erstarrt. Aus 10-prozentiger Salzsäure umkrystallisiert schmelzen sie bei 108–109° unter Zersetzung.

Aus alkoholischer Lösung schießt das Pikrat in hellgelben, langen Nadeln an. Schmelzpunkt unter Zersetzung 138–139°.



0.9 g Formamino-acetophenon werden fein gepulvert mit 1.2 g Pentachlorphosphor gemischt und auf dem Wasserbade 10 Minuten erwärmt. Die Masse schäumt unter Dunkelfärbung auf; es entweichen Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid. Der breiige Rückstand wird mit Wasser und dann mit wenig konzentrierter Salzsäure gut durchgerührt und abfiltriert, das Filtrat alkalisiert, mit Wasser verdünnt und destilliert, wobei ein gelbliches, nicht unangenehm riechendes Öl übergeht, das bald erstarrt. Die rein weiße Base schmilzt bei 41–42° und ist das erwartete 5-Phenyl-oxazol; das isomere 4-Phenyl-oxazol<sup>3)</sup> schmilzt bei 6°.

0.1318 g Sbst.: 0.3601 g CO<sub>2</sub>, 0.0501 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO. Ber. C 74.48, H 4.86.

Gef. » 74.51, » 4.25.

Die Base liefert ein hygroskopisches Chlorhydrat.

<sup>1)</sup> Popp, A. 250, 279.

<sup>2)</sup> Hubacher, A. 260, 234.

<sup>3)</sup> B. 20, 2578 [1887].

Das Golddoppelsalz,  $(C_9H_7NO)_2AuCl_3(?)$ , schießt in schönen, langen orangefarbigen Nadeln an, die in heißem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Sie schmelzen bei 149—150°.

0.2332 g Subst.: 0.0784 g Au.

$(C_9H_7NO)_2AuCl_3$ . Ber Au 33.22. Gef. Au 33.62.

Das Chloroplatinat scheidet sich in langen, hellgelben, in heißem Wasser schwer löslichen Nadeln aus. Sie sind bei 275° noch nicht zersetzt.

### III. Verhalten des $\alpha$ -Acetamino-propioiphenons.

$C_6H_5.CO.CH(CH_3).NH.CO.CH_3$ .

Das zur Darstellung des Aminoketons<sup>1)</sup> benutzte Phthalyl- $\alpha$ -alanin bereitet man sich am bequemsten, indem man 12 g Phthalyl- $\alpha$ -alaninester<sup>2)</sup> mit 32 ccm konzentrierter Schwefelsäure<sup>3)</sup> versetzt und unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt (ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde). Die Lösung wird auf Eis gegossen, wobei die Säure als harzige, braune Masse ausfällt. Sie wird ausgeäthert, der ätherischen Schicht mit Natriumcarbonatlösung entzogen, und aus der Lösung mit Salzsäure Phthalyl- $\alpha$ -alanin (Schmp. 161—163°; Ausbeute 9 g = 64% der Theorie) gefällt und nach diesen Berichten 41, 248 [1908], in  $\alpha$ -Amino-propioiphenon verwandelt.

1 g salzsaures  $\alpha$ -Amino-propioiphenon wird in 15 ccm eiskaltem Wasser mit ungefähr 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Unter häufigem Schütteln gibt man unter Eiskühlung portionsweise Natriumbicarbonat hinzu, bis gerade das Schäumen aufhört und ein geringer Bodensatz von nicht angegriffenem Natriumbicarbonat zu bemerken ist. Das  $\alpha$ -Acetamino-propioiphenon scheidet sich als feste, weiße, flockige Masse aus. Das rohe Produkt sintert von 85° an und schmilzt bei 88°. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Benzol erscheint es in abgestumpften, rhombischen Pyramiden; es schmilzt dann scharf bei 90—91°. Ausbeute: 0.8 g, d. h. 73% der Theorie.

0.1143 g Subst.: 0.2900 g  $CO_2$ , 0.0652 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{13}O_2N$ . Ber. C 69.07, H 6.85.

Gef. » 69.20, » 6.38.

2.4-Dimethyl-5-phenyl-oxazol,  $CH_3.C \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} N.C(CH_3) \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} C.C_6H_5$ .

0.8 g  $\alpha$ -Acetamino-propioiphenon werden mit 1.5 g Pentachlorphosphor gemischt und, wenn die freiwillige Reaktion vorübergegangen,

<sup>1)</sup> S. Gabriel, B. 41, 248 [1908].

<sup>2)</sup> S. Gabriel und J. Colman, ebenda 33, 988 [1900].

<sup>3)</sup> Vergl. auch A. Hildesheimer, ebenda 48, 2797 [1910].

noch 10 Minuten auf dem Wasserbade belassen. Unter Eiskühlung fügt man Wasser, dann Natronlauge hinzu und treibt mit Dampf die Base als helles, bald erstarrendes Öl über. Sie schmilzt bei 51—52°; ihr Geruch erinnert an den des Jasmias.

0.1410 g Sbst.: 0.3927 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 76.25, H 6.41.

Gef. » 75.96, » 6.60.

Die Base ist in heißem Wasser ziemlich, in kaltem fast gar nicht löslich. Ihr Chlorhydrat besteht aus kleinen, hygroscopischen Stäbchen, verflüchtigt sich sehr langsam im Vakuum; wird von Wasser gespalten und gibt

1. mit Kaliumbichromat ein Chromat in orangefarbenen Nadelchen, die unter Schäumen bei 100—101° schmelzen;

2. ein Goldsalz in kurzen Stäbchen;

3. ein schwer lösliches Chloroplatinat, (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O, in schönen, gelbroten, langen Nadeln, die gegen 240° unter Aufschäumen zusammenschmelzen.

0.1832 g lufttrockne Sbst.: bei 110° 0.0082 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.55. Gef. H<sub>2</sub>O 4.48.

0.1742 g entwässerte Sbst.: 0.0436 g Pt.

(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 25.79. Gef. Pt 25.03.

4. Das Pikrat fällt aus alkoholischer Lösung in feinen verfilzten Nadelchen vom Schmp. 171—172.5°.

2.4-Dimethyl-5-phenyl-thiazol, CH<sub>3</sub>.C<math display="block">\begin{array}{c} \text{N.C(CH}\_3\text{)} \\ \text{S} \end{array}>\text{C.C}\_6\text{H}\_5.

Je 1.3 g  $\alpha$ -Acetamino-propioiphenon und Schwefelphosphor werden fein gepulvert, unter Rühren im Ölbad erwärmt. Bei 100° verflüssigt sich die Masse unter Aufschäumen und stürmischer Schwefelwasserstoffabgabe; man erhitzt noch 10 Minuten bis auf 140°. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch; die Aufarbeitung geschieht ebenso wie bei den früher beschriebenen Thiazolen. Die neue Base geht mit Wasserdampf als dickes Öl über, dessen Geruch, sehr verdünnt, an den des Rosenöls erinnert. Das gesamte Destillat wird mit Äther ausgezogen und liefert 0.55 g, d. h. 50 % der Theorie. Die Base siedet unter 755 mm bei 270—271°.

Sie gibt ein in Stäbchen kristallisierendes hygroscopisches Chlorhydrat, das durch viel Wasser gespalten wird.

Zur Analyse diente das Chloroplatinat, (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O; es schießt in langen, feinen, gelbroten Nadeln an, die bei 235° zu sintern anfangen und bei 239—240° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1561 g lufttrockne Sbst. bei 110°: 0.0071 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.37. Gef. H<sub>2</sub>O 4.55.

0.1490 g entwässerte Sbst.: 0.0367 g Pt.

Ber. Pt 24.75. Gef. Pt 24.63.

Das Goldsalz bildet feine Nadeln: das Chromat kleine, feine, fleischrote Nadeln vom Schmp. 105—106°.

Das Pikrat schießt aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 155.5—156.5° an.

17. Verhalten des Benzamino-isobutyrophenons,



Darstellung: 1 g Amino-isobutyrophenon-Chlorhydrat<sup>1)</sup> in 15 ccm Wasser wird mit 5 ccm 10-prozentiger Natronlauge versetzt und 2 ccm Benzoylchlorid unter Eiskühlung geschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden und ein krystallinisches Gerinnsel entstanden ist, das man schnell aus ca. 8 ccm 50-prozentigem heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim Abkühlen schießt in langen Nadeln vom Schmp. 61° die gewünschte Benzoylverbindung an.

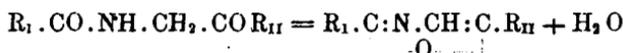
0.1440 g Sbst.: 0.4014 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 76.36, H 6.43.

Gef. » 76.03, » 5.81.

Sie ist in Ligroin und Petroläther schwer löslich, leicht dagegen in Essigester, Alkohol, Aceton und Benzol.

Das Benzamino-isobutyrophenon wurde, als man es entweder für sich oder in Phosphoroxychlorid gelöst mit Phosphorpentachlorid erwärmte und dann mit Wasser versetzte, unverändert zurückgewonnen: die Entstehung eines Oxazols schien ja auch ausgeschlossen, da hierfür nach der Gleichung:



mindestens noch eins der Methylenwasserstoffe vorhanden sein muß, während in dem vorliegenden Benzamino-isobutyrophenon beide durch Methylgruppen ersetzt sind.

Im Anhang sei die Darstellung des ω-Äthylloxalyl-amino-acetophenons, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO · CH<sub>2</sub> · NH · CO · CO<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, kurz beschrieben, welches bereitet wurde, um daraus Oxazol-carbonsäureester zu gewinnen: 2 g ω-Amino-acetophenon-Chlorhydrat werden in 20 ccm kaltem Wasser gelöst und nun portionsweise ungefähr 3 g Natriumbicarbonat und 2 ccm Oxalesterchlorid<sup>2)</sup> unter Turbinieren und guter Eiskühlung zugesetzt, bis der Geruch des Oxalesterchlorids verschwunden ist und

<sup>1)</sup> S. Gabriel, B. 44, 60 [1911].

<sup>2)</sup> O. Diels und P. Nawiasky, B. 37, 3678 [1904].

sich ein geringer Überschuß an Natriumbicarbonat abgesetzt hat. Das krystallinische Gerinnsel wird aus 5 ccm warmem Wasser schnell umkrystallisiert, wobei die neue Verbindung in wohlausgebildeten, lang gestreckten Prismen vom Schmp. 96—97° anschießt. Sie ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, bis auf Ligroin, leicht löslich.

0.1393 g Sbst.: 0.3108 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>.CO.NH.CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 61.25, H 5.57.  
 Gef. » 60.85, » 5.56.

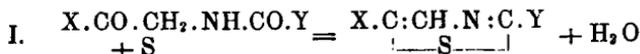
Die Ausbeuten waren so gering, daß die in Aussicht genommenen Versuche, es mit Phosphorpentachlorid in Phenyl-oxazol-carbonsäure-ester zu verwandeln, unterbleiben mußten.

#### 447. S. Gabriel und Marcel Bachstsz: Über eine Darstellung des Thiazols.

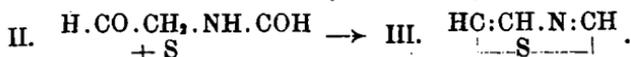
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. November 1914.)

Soll die vor einiger Zeit beschriebene Darstellung von Thiazolen<sup>1)</sup>, welche in der Einwirkung von Schwefelphosphor auf  $\alpha$ -Acylaminoketone (I.) beruht und nach dem Schema:



verläuft, zur Gewinnung des einfachsten Thiazols (III.) dienen, so muß man vom Formamino-acetaldehyd (II.) ausgehen:



Die Formylverbindung des Amino-acetaldehyds ist aber unbekannt und voraussichtlich schwer zugänglich.

Dagegen schien es aussichtsvoller, die Herstellung des entsprechenden Abkömmlings aus dem Aminoacetal zu versuchen, das wiederholt an Stelle des Amino-aldehyds zu synthetischen Reaktionen erfolgreich benutzt worden ist.

Zur Gewinnung von

Formamino-acetal, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.NH.CO.H,

bringt man 5 g Aminoacetal und 15 g Ameisensäure-äthylester unter Kühlung zusammen, läßt die Mischung über Nacht stehen und erhitzt

<sup>1)</sup> S. Gabriel, B. 43, 134, 1283 [1910]; s. a. K. Rüdénburg, B. 46, 3561 [1913] und die vorangehende Arbeit des Hrn. M. Bachstsz.