

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 CO₂, 0.0692 g H₂O.
 C₂H₅.CO₂.CO.NH.CH₂.CO.C₆H₅ = C₁₂H₁₃O₄N. Ber. C 61.25, H 5.57.
 Gef. » 60.85, » 5.56.

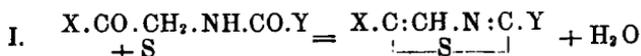
Die Ausbeuten waren so gering, daß die in Aussicht genommenen Versuche, es mit Phosphorpentachlorid in Phenyl-oxazol-carbonsäure-ester zu verwandeln, unterbleiben mußten.

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

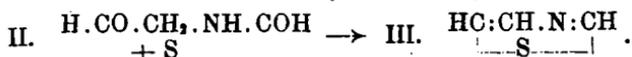
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. November 1914.)

Soll die vor einiger Zeit beschriebene Darstellung von Thiazolen¹⁾, welche in der Einwirkung von Schwefelphosphor auf α -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



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

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

sie darauf 1 Stunde im Rohr auf 100°. Die schwach gelbliche Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade vom unveränderten Ester befreit und dann im luftverdünnten Raum destilliert, wobei zwischen 141—142° resp. 157—158° bei 14 resp. 22 mm die gewünschte Substanz als farbloses zähes Öl übergeht:

0.2218 g Sbst.: 0.4210 g CO₂, 0.1788 g H₂O. — 0.1382 g Sbst.: 10.75 ccm N (16°, 754 mm).

C₇H₁₅O₃N. Ber. C 52.13, H 9.38, N 8.70.

Gef. » 51.77, » 9.02, » 8.97.

Das Öl ist mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Zur Überführung in das Thiazol wurden 2.5 g Formylkörper mit 12.5 g Phosphorpentasulfid im Mörser innig verrieben, die zähflüssige Masse in einen Kolben gefüllt, worauf sie nach kurzer Zeit unter Selbsterwärmung aufschäumte; als die Reaktion vorüber war, erhitzte man den Kolben 10 Minuten lang im Cumolbade (160°); dabei trat zunächst Schäumen ein, dann war das Produkt zu einem dicken gelbbraunen Sirup geworden.

Man gibt nach dem Erkalten 50 ccm 12-prozentige Salzsäure hinzu, erhitzt das Ganze, sobald das Schäumen nachgelassen hat, eine Stunde lang auf dem Wasserbade, filtriert vom zähen Harz ab und kocht das Filtrat kurze Zeit auf, bis der üble Geruch verschwunden ist. Nunmehr wird mit Alkali übersättigt und mit Dampf destilliert. Das Übergehende sammelt man so lange, als es mit Sublimat eine Fällung gibt. Die gesamten Destillate werden mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisiert. Auf Zusatz von Sublimat fällt ein reichlicher weißer Niederschlag (3.5 g), in welchem das von Popp¹⁾ beschriebene Quecksilberchloridsalz des Thiazols, C₃H₃NS, HgCl₂, vorliegt.

0.3738 g Sbst.: 0.2450 g HgS.

C₃H₃NS, HgCl₂. Ber. Hg 56.18. Gef. Hg 56.48.

Nach Popp soll es bei 202—204° schmelzen; wir fanden, daß es bei ca. 200° erweicht und bei ca. 225° völlig unter Dunkelfärbung geschmolzen ist.

Das Goldsalz, C₃H₃NS, HAuCl₄,

0.2398 g Sbst.: 0.1112 g Au.

C₃H₄NSAuCl₄. Ber. Au 46.35. Gef. Au 46.86,

zeigt nach Popp den Schmp. 248—249° unter Zersetzung; wir fanden ihn etwa 10° höher, doch schwankt er wie bei den meisten Körpern, die während des Schmelzens zerfallen, mit dem Tempo des Erhitzens.

¹⁾ A. 250, 277.

Das Pikrat, lange, derbe Nadeln schmolz, nachdem es von etwa 150° ab gesintert war, bei 159–160° unter schwachem Perlen. Popp gibt 151–152° an.

Die Ausbeute an Thiazol beträgt aus der Menge der Sublimatfällung berechnet 62 % der Theorie.

448. L. Claisen: Zur Darstellung des Aceton-diäthylacetals.

(Eingegangen am 21. November 1914.)

In Heft 9 des laufenden Jahrgangs dieser Berichte¹⁾ geben Tschitschibabin und Jelgasin an, daß sie Schwierigkeit gehabt hätten, Aceton-diäthylacetal nach der von mir mitgeteilten Vorschrift²⁾ in guter Ausbeute zu erhalten. Da es vielleicht die Kürze meiner damaligen Angaben ist, die diesen Mißerfolg verursacht hat, gebe ich im Folgenden eine ausführlichere Vorschrift, die gegen die frühere noch die kleine Verbesserung enthält, daß der vorhandene Alkohol statt durch Fraktionieren (wobei immer etwas von dem Acetal mitgerissen wird) durch Ausschütteln mit Chlorcalciumlösung entfernt wird. Man verfährt also folgendermaßen: 11.6 Tle. Aceton, 32.6 Tle. Orthoameisensäureester, 27.6 Tle. absoluter Alkohol und 1 Tl. feingepulverter Salmiak werden bei Zimmertemperatur eine Woche lang stehen gelassen. Dann gießt man von dem Salmiak ab, spült mit Äther nach, verdünnt auch noch etwas mit Äther und schüttelt zweimal mit einer vorher auf 0° abgekühlten konzentrierten Chlorcalciumlösung (wasserfreies Calciumchlorid in der anderthalbfachen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Ammoniak deutlich alkalisch gemacht) aus, wodurch das meiste des Alkohols beseitigt wird. Nun trocknet man über Chlorcalcium und destilliert mit langem Glasperlenaufsatz den Äther und den entstandenen Ameisensäureester, sowie den Rest des Alkohols ab. Wenn das Thermometer etwa 80° erreicht hat, ersetzt man den Perlensatz durch einen gewöhnlichen Aufsatz, fügt etwas pulverige calcinierte Soda zu und vollendet die Destillation, indem man nach einem kleinen Vorlauf (80–110°) bei 110–115° auffängt; fast alles geht bei 112–114° über. Aus dem erwähnten Vorlauf kann durch Stehenlassen über Chlorcalcium, Abgießen und erneute Destillation noch etwas weiteres Acetal gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 73–75% der Theorie, ist also noch etwas besser als die früher angegebene.

¹⁾ B. 47, 1851 [1914].

²⁾ B. 40, 3908 [1907].