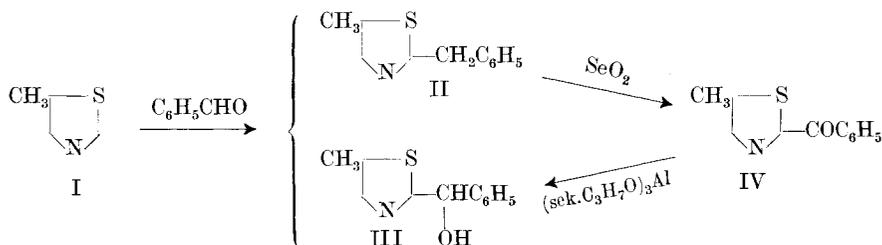


287. Über die Kondensation von 5-Methylthiazol mit Benzaldehyd von Max Erne.

(9. IX. 49.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, dass die Kondensation von 5-Methylthiazol (I) mit Benzaldehyd in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid bei 160° zu 2-Benzyl-5-methylthiazol (II) führt, dass aber daneben grössere Mengen eines Körpers vom Schmelzpunkt 89° entstehen. Da wir auf Grund der Analyse vermuteten, es handle sich dabei um 5-Methyl-thiazolyl-(2)-phenyl-carbinol (III)²⁾, haben wir diese Verbindung zum Vergleich auf folgendem Wege dargestellt.

2-Benzyl-5-methylthiazol (II) wurde mit Selenioxyd zum 2-Benzoyl-5-methylthiazol (IV) oxydiert. Anschliessende Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* ergab das Carbinol III, das sich als identisch erwies mit dem aus der Kondensation von 5-Methylthiazol mit Benzaldehyd gewonnenen Körper vom Schmelzpunkt 89°.



Herrn Prof. Dr. *H. Erlenmeyer* möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge bestens danken.

Experimenteller Teil³⁾.

2-Benzyl-5-methyl-thiazol (II) und 5-Methyl-thiazolyl-(2)-phenyl-carbinol (III).

In einem Autoklaven werden 18 g 5-Methylthiazol (I), 22,5 g Benzaldehyd und 2,5 g wasserfreies $ZnCl_2$ 15 Stunden auf 160° erhitzt. Aus der Reaktionsmasse krystallisieren beim Erkalten 3,5 g $ZnCl_2$ -Doppelsalz des 5-Methylthiazols aus. Dieses ist nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol analysenrein und bildet weisse Nadeln vom Smp. 190—191°.

5,330 mg Subst. gaben 0,396 cm³ N₂ (23°, 743 mm)

$C_8H_{10}N_2S_2Cl_2Zn$ Ber. N 8,37 Gef. N 8,38%

¹⁾ *M. Erne* und *H. Erlenmeyer*, *Helv.* **31**, 652 (1948).

²⁾ *H. Erlenmeyer*, *H. Baumann* und *E. Sorkin*, *Helv.* **31**, 1978 (1948).

³⁾ Die Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt.

Der flüssige Anteil des Reaktionsgemischs wird in 5-n. HCl gelöst, die saure Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen zweimal ausgeäthert, dann alkalisch ausgeäthert, diese ätherische Lösung vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält hierbei 10 g unverändertes 5-Methylthiazol vom Sdp. 42—43°/17 mm. Der Rückstand krystallisiert nach einiger Zeit teilweise. Der isolierte feste Anteil A wird aus Ligroin-Benzol (4:1) umkrystallisiert. Man erhält so 2,3 g des 5-Methyl-thiazolyl-(2)-phenyl-carbinols (III) in Form weisser Blättchen vom Smp. 89°.

4,676 mg Subst. gaben 11,12 mg CO₂ und 2,17 mg H₂O
 5,793 mg Subst. gaben 0,341 cm³ N₂ (23°, 744 mm)
 C₁₁H₁₁ONS Ber. C 64,36 H 5,40 N 6,82%
 Gef. „ 64,60 „ 5,19 „ 6,65%

Das Carbinol bildet ein Pikrat, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 119—120° schmilzt und aus gelben, filzigen Nadeln besteht.

2,838 mg Subst. gaben 0,318 cm³ N₂ (23°, 744 mm)
 C₁₇H₁₄O₈N₄S Ber. N 12,90 Gef. N 12,65%

Das von den Krystallen A abgetrennte Öl B liefert durch Destillation im Vakuum 1,5 g 2-Benzyl-5-methyl-thiazol (II) als gelbliches Öl vom Sdp. 149—150°/12 mm. Sein Pikrat schmilzt bei 162—163°¹⁾.

2-Benzoyl-5-methyl-thiazol (IV).

Zu 1,3 g feingepulvertem Selendioxyd, in 50 cm³ reinstem Dioxan unter Zusatz von 1 cm³ Wasser unter Rühren und gelindem Erwärmen aufgelöst, gibt man 2,5 g 2-Benzyl-5-methyl-thiazol (II) hinzu und erhitzt 24 Stunden unter Rühren am Rückfluss zum Sieden. Langsam scheidet sich dabei an Rührer und Kolbenwand schwarzes Selen ab. Die Lösung wird nun abdekantiert und das Selen mit Äther nachgewaschen. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibt ein dickes, braunes Öl, das teilweise krystallisiert. Der gesamte Rückstand wird in Äther aufgenommen und mit 2-n. HCl ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt ein Öl, das vollständig erstarrt. Das noch braune Produkt liefert im Hochvakuum (Sdp._{0,03} 90—92°, Badtemperatur 125—130°) 2 g (75% der Theorie) an hellgelbem Destillat. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Pentan unter Zusatz von sehr wenig Äther erhält man das 2-Benzoyl-5-methyl-thiazol (IV) analysenrein als schwach gelbliche Prismen vom Smp. 45°.

4,580 mg Subst. gaben 10,94 mg CO₂ und 1,71 mg H₂O
 3,669 mg Subst. gaben 0,228 cm³ N₂ (24°, 746 mm)
 C₁₁H₉ONS Ber. C 65,00 H 4,46 N 6,89%
 Gef. „ 65,18 „ 4,18 „ 7,01%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bildet orangefot gefärbte Blättchen vom Smp. 240—241° nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig.

2,420 mg Subst. gaben 0,383 cm³ N₂ (25°, 755 mm)
 C₁₇H₁₃O₄N₃S Ber. N 18,01 Gef. N 18,01%

5-Methyl-thiazolyl-(2)-phenyl-carbinol (III) aus 2-Benzoyl-5-methyl-thiazol (IV).

0,5 g Keton IV werden mit 0,5 g Aluminium-sek.-propylat in 10 cm³ absolutem sek. Propanol mit einer Kolonne fraktioniert. Wenn im Destillat mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kein Aceton mehr nachgewiesen werden kann, destilliert man alles Propanol ab.

¹⁾ M. Erne und H. Erlenmeyer, l. c.

Der Rückstand wird nun stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wird der ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0,005} 84–86°. Das dicke, gelbe Öl erstarrt bald; das so erhaltene Carbinol III, aus Ligroin-Benzol (4:1) umkrystallisiert, liefert weisse Blättchen vom Smp. 89°. Ausbeute 300 mg (60% der Theorie). Das Pikrat schmilzt bei 119–120°.

Bei der Mischprobe dieser beiden Substanzen mit den entsprechenden, aus der Kondensation von 5-Methyl-thiazol und Benzaldehyd erhaltenen Produkten wurde keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet.

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der Chemischen Anstalt, z. T. dem mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel).

Zusammenfassung.

Die in einer früheren Mitteilung erwähnte, bei der Kondensation von 5-Methylthiazol mit Benzaldehyd als Nebenprodukt erhaltene Substanz vom Smp. 89° wurde als 5-Methyl-thiazolyl-(2)-phenyl-carbinol identifiziert und die Konstitution durch Synthese aus 2-Benzyl-5-methyl-thiazol über 2-Benzoyl-5-methyl-thiazol sichergestellt.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

288. *Addendum* zur Arbeit Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe.

82. Mitteilung.

17-Iso-allopregnan-triol-(3 β , 17 β , 20 β)

von I. Salamon.

(8. VII. 49.)

Herr Dr. *Barton* macht mich freundlicherweise darauf aufmerksam, dass die spez. Drehung von Androstanol-(3 β)-on-(17)-benzoat bereits von *D. H. R. Barton* und *J. D. Cox*, Soc. 1948, 783 (bes. S. 790) beschrieben worden war und mit dem von mir angegebenen Wert übereinstimmt, was ich bei der Abfassung obiger Arbeit leider übersehen habe. Die Fussnote ²⁾ auf S. 1312 ist daher unrichtig.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.
