

Alkohol und wenig Eisessig in bräunlichen, bei 221° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_2$.

Proc.: C 57.97, H 6.28, N 20.29.

Gef. » » 57.95, » 6.35, » 20.48.

p-Hydrazidophenylmethyloxybiazolonchlorhydrat,

$HCl \cdot NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (C_3H_3N_2O_2)$.

Eine Lösung von 3 g Amidobiazolon in 25 g Wasser und 2 g 20procentiger Salzsäure wurde unter Kühlung mit 2 g Natriumnitrit diazotirt und darauf in eine concentrirte Lösung von Natriumsulfat eingetragen. Ohne Rücksicht auf die entstandene orangerothe Fällung wurde nach Zusatz von Zinkstaub und Essigsäure erwärmt, bis sich der Niederschlag gelöst hatte und die Flüssigkeit fast farblos geworden war. Als letztere nun mit dem halben Volumen conc. Salzsäure erwärmt wurde, schied sich das Hydrazinchlorhydrat beim Erkalten krystallinisch ab. Durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt, bildet es farblose Blättchen vom Schmp. 220° .

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}N_4O_2Cl$.

Proc.: C 44.54, H 4.54, N 23.09.

Gef. » » 44.64, » 4.70, » 23.00

254. Alfred Salomon: Ueber Oxazoline und Thiazoline und eine neue Darstellungsweise der letzteren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Die in der folgenden Arbeit beschriebenen Versuche, welche zu neuen Oxazolinen und im weiteren Verlauf zu einer neuen Darstellungsweise der Thiazoline führen, bilden eine Fortsetzung der von Gabriel und seinen Schülern Heymann, Elfeldt und Hirsch über die Darstellung von Oxazolinen veröffentlichten Untersuchungen¹⁾.

Der näheren Prüfung wurde zunächst die Einwirkung von β -Bromäthylamin und β -Brompropylamin auf *o*- und *p*-Toluychlorid unterzogen. Die hierbei gewonnenen Acylderivate liessen sich sämmtlich in Oxazoline überführen.

¹⁾ Diese Berichte **22**, 2220; **23**, 157, 969 und 2493; **24**, 3213 und 3218. Vergl. auch ebend. **25**, 2385.

I.

A) *o*-Toluylderivate.1. Bromäthyl-*o*-toluylamid, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

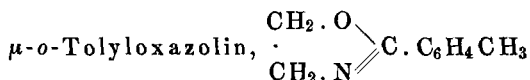
Man schüttelt 1 Molekül (6.6 g) Bromäthylaminbromhydrat, 2 Moleküle (3.5 g) 70 procentigen Natriumhydrats (in etwa $\frac{1}{5}$ Normal-Lösung) und 1 Molekül (5 g) *o*-Toluychlorid unter Kühlung. Das sich abscheidende feste Product wird zerkleinert, zur Entfernung des etwa überschüssigen Chlorids mit Alkali in der Kälte digerirt und aus Ligroïn umkrystallisirt, wobei weisse glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt $70-71^\circ$ erhalten werden. Die Ausbeute betrug etwa 60 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOBr}$.

Procente: N 5.79, Br. 33.05.

Gef. » » 5.83, « 33.00.

Die Verbindung ist nicht sehr beständig, sie geht bald über in das Bromhydrat eines Oxazolins. Letzteres bereitet man zweckmässiger, indem man Bromäthyl-*o*-toluylamid schnell in wenig heissem Wasser löst und mit überschüssigem Alkali versetzt; es fällt dann das freie



als farbloses Oel aus. Dasselbe wird mit Wasserdampf übergetrieben, dem Destillat mit Aether entzogen und fraktionirt. Sdp. $254-255^\circ$ (Bar. 755.5 mm). Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$.

Procente: C 74.53, H 6.83, N 8.70.

Gef. » » 74.25, » 7.06, » 8.66.

Das Pikrat der Base bildet gelbe Nadeln, im Schmp. 144° bis 145° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

Procente: N 14.36.

Gef. » » 14.79.

Das Chloroplatinat ist ein orangefarbenes Krystallpulver, das bei $188-189^\circ$ unter Zersetzung schmilzt:

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 26.54.

Gef. » » 26.69.

Beim Eindampfen mit Säuren erleidet das vorliegende Oxazolin (ähnlich den früher beschriebenen) eine Zersetzung, deren Verlauf von der Menge der vorhandenen Säure abhängt.

Bei Anwendung einer äquimolecularen Menge von Säure entsteht unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser das Amidoäthyl-*o*-toluylat,

$\text{NH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, während durch überschüssige Bromwasserstoffsäure das Bromäthyl-*o*-toluylamid zurückerhalten wird.

Das bromwasserstoffsäure Salz des Amidoäthyl-*o*-toluylates erhält man besser durch Eindampfen des Bromäthyl-*o*-toluylamids mit Wasser, bis der Geruch des Oxazolins verschwunden und der Geschmack statt des beissenden ein salziger geworden ist. Das Salz schiesst aus Amylalkohol in farblosen wasserlöslichen Täfelchen vom Schmp. $155-156^\circ$ an.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Br}$.

Procente: Br 30.77.

Gef. » » 31.16.

Die freie Base fällt auf Zusatz von starker Natronlauge zu einer Lösung des Bromhydrats als farbloses Oel.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. $187-188^\circ$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

Procente: N 13.73.

Gef. » » 13.86.

Beim Eindampfen des *o*-Tolyloxazolins mit überschüssiger Salzsäure ($d = 1.19$) auf dem Wasserbade gelangt man zum

Chloräthyl-*o*-toluylamid, $\text{ClC}_2\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_7\text{H}_7$.

Den zurückbleibenden, bald erstarrenden Syrup verrieb man mit kaltem Wasser, wobei 0.2 g eines weissen Pulvers ungelöst blieben. Aus Lignoïn fiel es in weissen Nadeln (Schmp. $72-73^\circ$), jedoch in so spärlicher Menge, dass eine Halogenbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. Da der Körper chlorhaltig war und ohne Schwierigkeit in das *o*-Tolyloxazolin überführt werden konnte, so ist er ohne Zweifel das Chloräthyl-*o*-toluylamid.

2. β -Brompropyl-*o*-toluylamid, $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_7\text{H}_7$, analog der Bromäthyl-Verbindung bereitet, schiesst aus Benzol, Lignoïn in farblosen Nadeln vom Schmp. $85-86^\circ$ an. Die Ausbeute betrug 68 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NOBr}$.

Procente: N 5.47, Br 31.25.

Gef. » » 5.94, » 30.93.

Durch Kochen des Amids mit Alkali erhält man

β -Methyl- (μ -) *o*-Tolyloxazolin,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{O} \\ \cdot \\ \text{CH}_2\cdot\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3.$$

Zweckmässiger verfährt man zur Darstellung dieser Base wie folgt: Eine alkoholische Lösung des β -Brompropyl-*o*-toluylamids wird mit der berechneten Menge (1 Molekül) alkoholischen Kalis auf dem Wasserbade kurze Zeit gekocht. Auf Zusatz von Wasser scheidet

sich die Base als farbloses Oel ab, welches wie das *o*-Tolyloxazolin (s. o.) gereinigt wird. Sdp. 257 bis 258° (763 mm Barometerstand). Die Ausbeute: 65 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO$.

Procente: C 75.43, H 7.43, N 8.00.

Gef. » » 75.68, » 7.64, » 8.29.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 128—129°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.86.

Gef. « » 13.95.

Das Chloroplatinat bildet rhombische Blättchen vom Schmp. 180—181°.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 25.56.

Gef. » » 25.70.

Das Bichromat ist ein orangefarbenes Oel, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

Durch Eindampfen einer wässrigen Lösung des β -Brompropyl-*o*-toluylamids erhält man das Bromhydrat des β -Amidopropyl-*o*-toluylates, $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)OCO C_7H_7)HBr$; es krystallisiert aus Benzol in weissen wasserlöslichen Nadeln vom Schmp. 139° bis 140°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2Br$.

Procente: Br. 29.19.

Gef. » » 29.05.

Die freie Base ist leicht in Wasser, wenig in starker Alkalilauge löslich.

Ihr Pikrat bildet gelbe Blättchen, vom Schmp. 191—192°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.27.

Gef. » » 13.21.

Das Chloroplatinat (Blättchen), schmilzt bei 213—214° unter Zersetzung.

Beim Eindampfen des Methyl-*o*-tolyloxazolins mit überschüssiger Salzsäure ($d=1.19$) hinterbleibt eine sehr schwer erstarrende Masse; sie hinterlässt beim Verreiben mit kaltem Wasser β -Chlorpropyl-*o*-toluylamid, $CH_3CHCl \cdot CH_2NH \cdot CO \cdot C_7H_7$, welches aus Ligroin in weissen Nadeln vom Schmp. 84° anschiesst.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}NOCl$.

Procente: Cl 16.78.

Gef. » » 17.07.

*B. p-Toluylderivate.*1. Bromäthyl-*p*-toluylamid, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$.

Beim heftigen Durchschütteln der berechneten Mengen *p*-Toluychlorid, Bromäthylaminbromhydrat und Natronlauge fiel nach etwa 5 Minuten eine schmierige Masse aus, die nur sehr langsam erstarrte und nach dem Trocknen und wiederholten Umkrystallisiren aus Benzol in weissen Blättchen vom Schmp. 128—129° anschoss:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOBr}$.

Procente: N 5.79, Br 33.05.

Gef. » » 5.68, » 33.38.

Die Verbindung ist sehr unbeständig. Bei längerem Stehen verschiert sie und wird in kaltem Wasser immer leichter löslich. Sie lagert sich um in das Bromhydrat des

 μ -*p*-Tolyloxazolins.

Bequemer erhält man diese Base aus dem Bromäthyl-*p*-toluylamid nach dem bereits mehrfach beschriebenen Verfahren.

Die Ausbeute an Oxazolin wird erheblich besser, wenn man das Bromäthyl-*p*-toluylamid nicht erst in heissem Wasser löst, sondern sofort mit Natronlauge kocht und die freie Base mit Wasserdampf übertreibt. Das dabei übergegangene Oel erstarrt bald zu schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 66° und siedet bei 264—265° (Bar. 760.2 mm). Die Ausbeute betrug 75 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$.

Procente: C 74.53, H 6.83, N 8.70.

Gef. » » 73.85, » 7.17, » 8.77.

Das Pikrat (gelbe Nadeln) schmilzt bei 187—188°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

Procente: N 14.36.

Gef. » » 14.30.

Das Chloroplatinat bildet orangefarbene Nadelchen, die bei 185—186° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Procente: Pt 26.54.

Gef. » » 26.81.

Beim Kochen einer Lösung des Bromhydrates dieser Base oder besser durch mehrmaliges Eindampfen des Bromäthyl-*p*-toluylamids mit Wasser erhält man das Bromhydrat des Amidoäthyl-*p*-toluylates, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)\text{HBr}$; letzteres krystallisirt aus Amylalkohol in flachen, rhombischen, wasserlöslichen Tafeln (Schmp. 167°).

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Br}$.

Procente: Br 30.77.

Gef. » » 31.06.

Die freie Base wird durch starkes Alkali ausgefällt.

Ihr Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln, vom Schmp. 179 bis 180°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}NO_2$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.73.

Gef. » » 13.69.

Durch Eindampfen des *p*-Tolyloxazolins mit rauchender Salzsäure erhält man geringe Mengen einer in kaltem Wasser unlöslichen Substanz, welche aus Ligoïn in weissen Nadeln vom Schmp. 121 bis 122° anschiesst, chlorhaltig ist und ihrem Verhalten zufolge Chloräthyl-*p*-toluylamid, $Cl \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_7H_7$, darstellt.

2. β -Brompropyl-*p*-toluylamid.

Aus den berechneten Mengen *p*-Tolylchlorid, β -Brompropylaminbromhydrat und Natronlauge erhielt man nach sehr langem Schütteln und guter Kühlung ein schmieriges Product, das nie völlig erstarrte und äusserst unbeständig war. Selbst im Vacuum setzte sich das Amid in das Bromhydrat des β -Methyl-*p*-tolyloxazolins um. Beim Erwärmen des Rohproductes mit Ligoïn löste sich ein kleiner Theil. Der Rest schmolz und war nun in Ligoïn nicht oder doch sehr schwer löslich. Der in Lösung gegangene Theil (A) fiel beim Erkalten der Lösung in grossen Nadeln aus, die in Wasser unlöslich waren. Der andere Theil (B) konnte aus siedendem Benzol in kleinen, verfilzten Nadelchen erhalten werden, die in Wasser zerflossen.

Der Körper A begann bei 74° zu schmelzen, wurde aber dann fest und schmolz nun erst bei 157—158°. Er besteht der Analyse nach aus β -Brompropyl-*p*-toluylamid.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}NOBr$.

Procente: N 5.47

Gef. » » 5.55

Der Körper B schmilzt sofort fast genau bei 157—158°. Er ist sehr leicht löslich in Wasser. Er scheint demnach das Bromhydrat des β -Methyl-(μ)-*p*-tolyloxazolins zu sein und beim Erhitzen des Amids zu entstehen. Ein strenger experimenteller Beweis konnte wegen der äusserst geringen Ausbeute leider nicht geführt werden.

β -Methyl-(μ)-*p*-tolyloxazolin.

Die Darstellung dieser Base aus dem β -Brompropyl-*p*-toluylamid geschieht nach dem bereits mehrfach beschriebenen Verfahren. Die Base ist ein bei 264—265° (754.0 mm Barom.) unzersetzt siedendes Oel und zeigt im Uebrigen die Eigenschaften der bereits beschriebenen Oxazoline.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO$.

Procente: C 75.43, H 7.43, N 8.00.

Gef. » » 75.47, » 7.55, » 7.98.

Das Pikrat (gelbe Nadeln) schmilzt bei 182—183°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO, C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.86.

Gef. » » 13.94.

Das Platinat bildet orangefarbene, flache Blättchen, die bei 183—184 unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 25.56.

Gef. » » 25.58.

Das Bichromat ist ein farbloses Oel, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

Das β -Amidopropyl-*p*-toluylat, dessen Bromhydrat beim Eindampfen einer wässrigen Lösung des β -Brompropyl-*p*-toluylamid entsteht, wurde als Pikrat (gelbe Nadeln vom Schmp. 185—186°),

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2, C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 13.27.

Gef. » » 13.32.

und als Chloroplatinat (orangefarbenes Krystallpulver)

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$.

Procente: Pt 24.40.

Gef. » » 24.32.

charakterisirt.

Durch Eindampfen des Methyl-*p*-tolylloxazolins mit überschüssiger rauchender Salzsäure erhält man das

β -Chlorpropyl-*p*-toluylamid,

welches aus Lignoïn in weissen Nadeln krystallisirt und bei 77—78° unter vorangehendem Erweichen schmilzt:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}NOCl$.

Procente: Cl 16.78.

Gef. » » 16.72.

II.

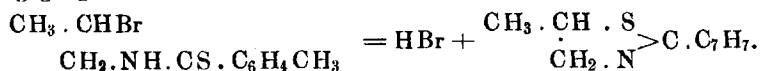
Als ich Phosphorpentasulfid auf die Toluylverbindungen bromirter Amine einwirken liess, entstanden schwefelhaltige Körper, die sich als Thiazoline kennzeichneten. Es war damit eine neue und, wie die weitere Untersuchung lehrte, schnelle und ausgiebige Darstellungsweise der Thiazoline gegeben.

Bisher wurden die Thiazoline fast ausschliesslich durch längeres Kochen von Thiamiden mit Alkylenhalogeniden dargestellt.¹⁾

Ich erhielt diese Schwefelbasen nun durch direkte Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Acidylderivate bromirter Amine. Offen-

¹⁾ Gabriel und Heymann, diese Berichte 23, 157; 24, 785. Pinkus, ebend. 26, 1077.

bar sind sie aus den in erster Linie entstandenen Thiamiden hervorgegangen, z. B.:



1. Phosphorpentasulfid und β -Brompropyl-*o*-toluylamid.

Eine grössere Anzahl von Versuchen ergab, dass die folgenden Mengenverhältnisse zu der relativ besten Ausbeute an Thiazolin führen.

1 Molekül (5 g) β -Brompropyl-*o*-toluylamid wurden mit 1 Molekül (4,4 g) Phosphorpentasulfid innig gemengt und im Oelbade 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die in der Kälte zu einer braunen, glasigen Masse erstarrende Schmelze wurde mit Wasser aufgekocht und von dem geringen Rückstand abfiltrirt. Nach dem Zusatz von überschüssiger Natronlauge fiel ein Oel aus, das mit Wasserdampf abgeblasen wurde. Aus dem Destillat liess sich das Oel mit Aether ausziehen und nach dem Verdunsten desselben destilliren. Sdp. 284—295° (753.5 mm Barometerstand). Das Oel erwies sich als schwefelhaltige Base. Der Geruch ist chinolinartig, aber doch verschieden von dem der Oxazoline; der Geschmack beissend und brennend. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nach den Analysen ist der Körper zweifellos β -Methyl-(μ -)*o*-tolylthiazolin.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NS}$.

Procente: C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » » 69.20, » 6.93, » 7.55.

Das Pikrat der Base bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NS}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$.

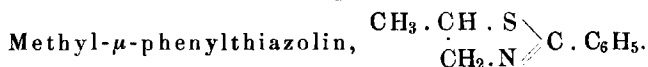
Procente: S 7.61.

Gef. » » 7.75.

Das soeben beschriebene Thiazolin ist nach dem alten Verfahren noch nicht dargestellt worden. Ich habe deshalb

2. Phosphorpentasulfid und Brompropylbenzamid

auf einander wirken lassen, um zu sehen, ob sich dasselbe Thiazolin bildet, welches Gabriel und Heymann¹⁾ durch Einwirkung von Propylenbromid auf Thiobenzamid gewonnen hatten, nämlich das



Ich erhielt dieses Thiazolin auf dem unter 1) angegebenen Wege:

Das Pikrat zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 156—157°.

¹⁾ Diese Berichte 24, 783.

Das Chlorplatinat (Schmp. 179°) wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}SN)_2$, H_2PtCl_6 .

Procente: Pt 25,45.

Gef. » » 25,74.

Das nach der älteren Vorschrift bereitete Pikrat dieses Thiazolins zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 154°.

Trotz dieser geringen Differenz im Schmelzpunkt, die voraussichtlich bei öfterem Umkrystallisiren verschwunden wäre, lässt sich die Identität der beiden Körper als höchst wahrscheinlich hinstellen.

3. *Phosphorpentasulfid und β -Brompropyl-p-toluylamid* geben

β -Methyl-(μ)-p-tolylthiazolin,

welches ebenso wie die o-Base isolirt wurde. Ich erhielt es als ein schwach gelb gefärbtes Oel, das sich bei 294—295° (Bar. 757,5 mm) unzersetzt destilliren liess.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NS$.

Procente: C 69,11, H 6,81, N 7,33.

Gef. » » 69,43, » 6,86, » 7,75.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NS$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procente: S 7,61.

Gef. » » 7,99.

Das Chlorplatinat schmilzt bei 175—176° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{13}NS)_2$, H_2PtCl_6 .

Procente: Pt 24,52.

Gef. » » 24,62.

Das Bichromat ist ein rothes Oel, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt.

4. *Phosphorpentasulfid und Bromäthyl-o-toluylamid bezw. Bromäthyl-p-toluylamid.*

Das Reactionsprodukt ist das o-Tolylthiazolin bezw. p-Tolylthiazolin. Beide Körper sind bereits von Gabriel und Heymann¹⁾ aus Aethylenbromid und o- bezw. p-Toluylthiamid dargestellt worden. Ich erhielt das o-Tolylthiazolin als ein gelblich gefärbtes Oel, das, entgegen den Angaben von Gabriel und Heymann, unzersetzt destillirt werden konnte. Sdp. 281—282° (760,5 mm Bar.)

Dass o-Tolylthiazolin wirklich vorliegt, wurde durch die Analyse des Pikrates und Chloroplatinates festgestellt.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132°.

¹⁾ Diese Berichte 24, 786.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NS$, $C_6H_3N_3O_7$.

Procante: S 7.88.

Gef. » » 8.03.

Das Choroplatinat schmilzt bei 199° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{11}NS)_2$, H_2PtCl_6 .

Procante: Pt 25.42.

Gef. » » 25.64.

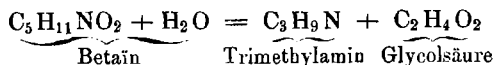
Das *p*-Tolylthiazolin erhielt ich als festen weissen Körper vom Schmelzpunkt 80° . Im Uebrigen zeigte es die ihm von Gabriel und Heymann zugeschriebenen Eigenschaften.

Die bei dieser neuen Darstellungsweise der Thiazoline zweifellos intermediär auftretenden Thiamide habe ich auf keine Weise isoliren können. Alle Versuche, aus der Schmelze das Thiamid durch wasserfreie Lösungsmittel herauszunehmen, misslangen. Die Menge des Gelösten war stets so gering, dass eine weitere Untersuchung nicht verlohnte.

255. C. Scheibler: Ueber die Einwirkung der Alkalien auf Betaïn.

(Eingegangen am 1. Juni.)

In meiner Publikation über das Betaïn im Jahre 1869¹⁾ hatte ich auch das Verhalten des Betaïns gegen concentrirte kochende Kalilauge beschrieben. Ich hatte dies Verhalten studirt, von der Voraussetzung ausgehend, dass das Betaïn dabei in Trimethylamin und Glycolsäure, nach der Gleichung



zerfallen müsse.

Betaïn wurde mit Kalihydrat in grossem Ueberschuss und wenig Wasser so lange erhitzt, als noch eine Entwicklung von Trimethylamin bemerklich war. Die erkaltete Masse wurde mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und die rückständige Salzmasse mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Abdampfen einen Rückstand, der abermals mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde, um Kalisalze möglichst zu entfernen. Aus dem Verdampfungsrückstand, der nunmehr verblieb, wurde das Goldsalz einer Base erhalten, welches eine andere Zusammensetzung zeigte als das Betaïngoldchlorid.

¹⁾ Diese Berichte 2, 294.