

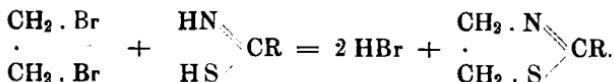
492. S. Gabriel und Carl Freiherr v. Hirsch:
Ueber eine Darstellungsweise der Thiazoline.

[Aus dem I. Berliner Chem. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. November.)

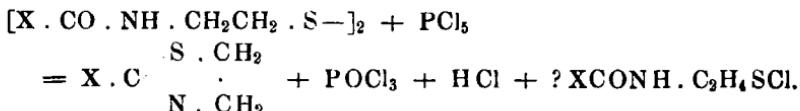
Bisher sind zur Darstellung der Thiazoline die folgenden Methoden in Anwendung gebracht worden:

1. Man kocht Alkylenbromide mit Thiamiden¹⁾), wobei die Reaction wie folgt verläuft:



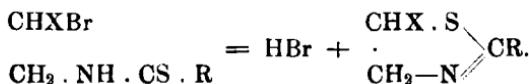
Auf diesem Wege ist μ -Phenylthiazolin mit 25 pCt. und μ -Methylthiazolin mit 14 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten worden; die Ausbeuten an β -Methyl- μ -Phenylthiazolin sind nur gering, diejenigen an μ -o- und μ -p-Tolylthiazolin überhaupt nicht angegeben.

2. Diacydylteres Diamidodiäthyldisulfid²⁾ wird mit Phosphorchlorid erhitzt:



Auch hier sind die Ausbeuten nur gering.

3. Man erhitzt Acidyl-Bromalkylamine, $\text{RCONH} \cdot \text{CH}_2\text{CHXBr}$, mit Schwefelphosphor ³), wobei intermedial die entsprechenden Thiamide auftreten, die aber nicht isoliert wurden, sondern sich weiter umsetzen wie folgt:



Die letzтgenannte Methode ist bisher nur zur Darstellung solcher Thiazoline, welche in μ -Stellung aromatische Radicale enthalten, benutzt worden, nämlich von *o*- und *p*-Tolylthiazolin, sowie von β -Methyl-*o*- und *p*-Tolylthiazolin.

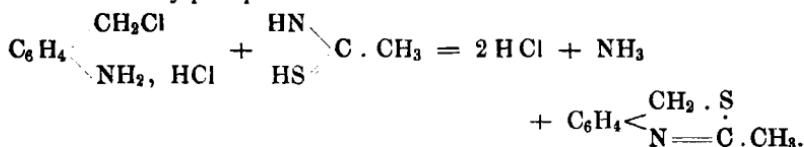
Im Hinblick auf die in allen Fällen nur mässige Ausbeuten, verlohrte es sich nach einem neuen besseren Verfahren zu suchen; dies Ziel haben wir erreicht, indem wir uns von folgender Erwägung leiten liessen.

¹⁾ S. Gabriel u. Ph. Heymann, diese Berichte 23, 157; 24, 783.
G. Pinkus, 26, 1083.

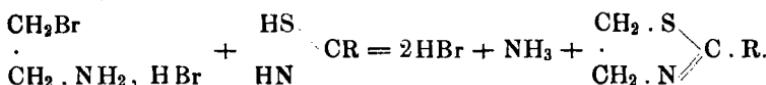
²⁾ S. Gabriel u. W. Coblenz, ebend. 24, 1123.

³⁾ A. Salomon, ebend. 26, 1327.

Vor Kurzem haben S. Gabriel u. Th. Posner¹⁾ gezeigt, dass sich α -Amidobenzylchloridechlorhydrat mit Thiacetamid in guter Ausbeute zu Methylphenpenthiazol umsetzt:



Wirkten nun β -Bromalkylaminsalze in ähnlicher Weise auf Thiamide ein, so müssten Thiazoline entstehen z. B.:



Diese Reaction vollzieht sich, wie aus Folgendem zu ersehen, tatsächlich; zwar ist die Umsetzung nicht quantitativ, weil das Thiamid theilweise in Ammoniak und Nitrit zerfällt, doch sind die Ausbeuten viel befriedigender als nach den alten Verfahren: sie erreichten 40—80 pCt. der Theorie. Von Wichtigkeit ist es, die für jeden Fall ausprobirten Versuchsbedingungen inne zu halten.

Wir haben auf diesem Wege folgende Basen hergestellt, von denen einige bereits bekannt sind.

1. μ -Phenylthiazolin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NSC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

10 g Bromäthylaminbromhydrat werden mit 7.5 g Thiobenzamid vermengt und im Bade möglichst rasch auf 160—165° erhitzt; die Schmelze zeigt schon gegen 150° eine mässig starke Schwefelwasserstoffentwicklung. Man erwärmt so lange (3—5 Minuten), bis eine Probe der Schmelze beim Uebergießen mit Wasser nur noch ein Öl (Benzonitril), nicht mehr feste Substanz (Thiobenzamid) abscheidet. Der erkalteten Masse entzieht man die Schwefelbase mit Salzsäure. Die Ausbeute betrug bis zu 70 pCt. der Theorie. Der Körper wurde durch Siedepunkt (275°) und Analyse des Pikrats und des in Wasser und Alkohol schwer löslichen Chloroplatinats, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{NS})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, (berechnet 26.4, gefunden 62.2 pCt. Pt) identifiziert.

2. β -Methyl- μ -Phenylthiazolin, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NSC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wurde wie das vorige aus β -Brompropylaminbromhydrat und Thiobenzamid bei 155° dargestellt.

3. μ -Methylthiazolin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NSC} \cdot \text{CH}_3$,

bildet sich aus 4 g Thiacetamid und 10 g Bromäthylaminbromhydrat bereits bei etwa 90° unter ziemlich heftiger Reaction und zwar bei Anwendung reinen Materials in einer Ausbeute bis zu 80 pCt. der Theorie. Es wird aus der Lösung der Schmelze in kaltem Wasser

¹⁾ Diese Berichte 27, 3519.

nach dem Alkalisiren mit Dampf abgeblasen und mit festem Kali aus den ersten Anteilen des Destillats als Oel vom Siedepunkt 144° abgeschieden.

4. μ -Aethylthiazolin, $C_2H_4NSC \cdot C_2H_6$,

gewinnt man aus einer Mischung von 18 g rohem Bromäthylaminbromhydrat und 8.5 g rohem Thiopropionamid bei 125—130° in einer Ausbeute von 22 pCt. der Theorie; durch Verdoppelung der Thiamidmenge steigerte sie sich auf 43 pCt. Die Base ist nur etwas schwerer wasserlöslich als Methylthiazolin und muss deshalb aus dem Destillat ebenfalls durch Kali abgeschieden werden. Sie riecht wie die Methylbase und siedet bei 162°.

Analyse: Ber. für C_5H_9SN .

Procente: N 12.2.

Gef. » » 12.3.

Das Pikrat, $C_5H_9SN \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt aus wässriger Lösung in gelben Nadeln vom Schmp. 135°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_4SO_7$.

Procente: N 16.3.

Gef. » » 16.4.

Ein Chloroplatinat scheidet sich weder aus wässriger noch aus alkoholischer Lösung aus.

5) μ - β -Dimethylthiazolin, $C_3H_6NSC \cdot CH_3$,

stellt man aus 6 g rohem β -Brompropylaminbromhydrat und 2 g Thiacetamid dar; die bei 135° eintretende Reaction ist schwächer als in den beiden vorigen Fällen; auch ist die Base viel weniger wasserlöslich als die Methyl- und Aethyl-Verbindung.

Analyse: Ber. für C_5H_9NS .

Procente: C 52.1, H 7.8, N 12.2, S 27.8.

Gef. » » 51.8, » 8.1, » 11.9, » 27.6.

Die Base siedet bei 152°. Ausbeute 50 pCt. der Theorie.

Das Pikrat ist sehr leicht löslich. Das Chloroplatinat fällt aus wässriger Lösung und lässt sich aus Wasser krystallisieren:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}N_2S_2PtCl_6$:

Procente: Pt 30.4.

Gef. » » 30.4.

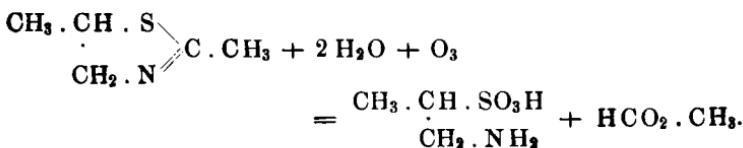
Das Goldsalz tritt in schönen Krystallen auf.

Versetzt man eine saure Lösung der Base (1.5 g) mit Bromwasser (150 ccm) und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade, bis das ausgefallene schwere Oel wieder völlig in Lösung gegangen ist, so verbleibt beim Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein rothbrauner zäher Syrup; beim Verrühren mit wenig Alkohol lieferte er einen Brei farbloser Täfelchen, welche nach Aussehen und Analyse mit dem bekannten β -Methyltaurin identisch sind.

Analyse: Ber. für $C_3H_9NSO_3$:

Procente: N 10.1.
Gef. » » 10.4.

Die Oxydation durch Bromwasser ist also der Erwartung gemäss¹⁾ wie folgt verlaufen:



6) β - μ -Methyläthylthiazolin, $C_3H_6NSC \cdot C_2H_5$, wird aus 5 g rohem β -Brompropylaminbromhydrat und 2 g Thiopropionamid bei $140-150^\circ$ bereitet, ist ein wasserhelles Öl vom Sdp. 172° , löslich in Wasser, aber damit nicht in jedem Verhältniss mischbar und bildet ein leicht lösliches Pikrat.

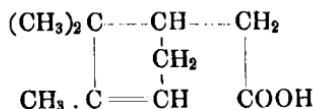
Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NS$.

Procente: C 55.8, H 8.8, N 10.9.
Gef. » » 55.5, » 8.5, » 11.3.

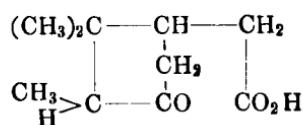
493. Ferd. Tiemann: Ueber die Constitution der Isocamphoronsäure.

(Aus dem I. Berliner Chem. Univ.-Laborat.; vorgetragen vom Verf.)

Aus den Producten eines methodischen Abbaus der α -Campholsäure habe ich²⁾ für dieselbe die Formel:



abgeleitet, und auf gleichem Wege sind Semmler und ich³⁾ durch das Studium der Oxydationsproducte des Pinens dazu gelangt, für die Pinonsäure die Formel:



aufzustellen.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 21, 785.

²⁾ Diese Berichte 28, 2169. ³⁾ Diese Berichte 28, 1352.