

## Mitteilungen.

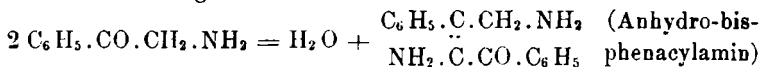
### 452. Kurt Rüdénburg: Zur Kenntnis des *p*-Tolacylamins<sup>1)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

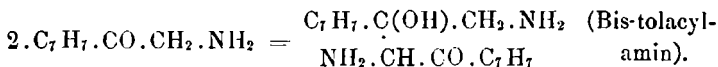
(Eingegangen am 27. Oktober 1913.)

Im Anschluß an einige Arbeiten S. Gabriels habe ich die in der Überschrift genannte Base  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  ( $\alpha$ -Aminomethyl-*p*-tolylketon) nach einem neuen Verfahren bereitet und einige ihrer Umsetzungen studiert.

Dabei hat sich gezeigt, daß diese Base zwar, wie vorauszusehen, ihrem niederen Homologen, dem Phenacylamin, in ihrem Verhalten im allgemeinen durchaus ähnlich ist, daß aber bei ihrer Kondensation doch gewisse Unterschiede hervortreten: Während nämlich Phenacylamin ( $\alpha$ -Amino-acetophenon) durch Einwirkung von starkem Alkali nach der Gleichung:



sich kondensiert<sup>2)</sup>, reagiert *p*-Tolacylamin nach folgender Gleichung:



Letzteres läßt sich nicht etwa durch Abspaltung von nur 1 Mol. Wasser in ein dem Anhydro-bis-phenacylamin entsprechendes Anhydro-bis-tolacylamin verwandeln, sondern verliert durch Erhitzen sofort 2  $\text{H}_2\text{O}$ ; das ergibt Bis-anhydro-tolacylamin.

Nachstehend die experimentellen Einzelheiten.

Die Darstellung des Tolacylamins, welches schon H. Ryan<sup>3)</sup> und zwar über *p*-Methyl- $\alpha$ -chlor-acetophenon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , mittels Phthalimidkalium bereitet worden ist, erfolgte unter Benutzung eines von S. Gabriel<sup>4)</sup> angegebenen Verfahrens.

1 Tl. Phthalyl-glycylchlorid in 5 Tln. Toluol werden mit 1 Tl. pulverisiertem Chloraluminium versetzt. Die Reaktion tritt meist erst beim Erwärmen ein; erlahmte sie, so wurde bei langsam steigender Temperatur ca. 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Abscheidung von Salzsäure-

<sup>1)</sup> Nomenklatur:  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2$ , Phenacyl,

$(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2$ , Tolacyl.

<sup>2)</sup> B. 41, 1135 ff. [1908].

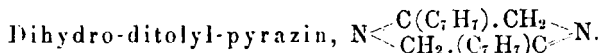
<sup>3)</sup> B. 31, 2133 [1898].

<sup>4)</sup> B. 40, 2649 ff. [1907].

gas nachgelassen hatte. Nach dem Erkalten wurden unter Kühlung zu dem dunkelbraunen Reaktionsgemisch kleine Stückchen Eis und verdünnte Salzsäure zugesetzt und das Toluol schließlich mit Wasserdampf abgeblasen. Das Produkt  $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.C_7H_7$  (Tolacetyl-phthalimid) krystallisierte meist freiwillig oder nach Zusatz von etwas Eisessig. Ausbeute 68% der Theorie.

Die Abspaltung der Phthalsäure erfolgte nach Überführung des Imids in die Aminsäure<sup>1)</sup> mit Salzsäure. Die Ausbeute an Amino-keton-Chlorhydrat, das man zweckmäßig aus eiskaltem Alkohol umkrystallisiert, betrug nur 45 % der Theorie.

### 1. Kondensationen des Tolacylamins.



1 g reines Tolacylamin-Chlorhydrat wurde in einem Präparatenrohr in ausgekochtem Wasser gelöst, das Rohr bis fast zum Rande mit ausgekochtem Wasser gefüllt und die äquivalente Menge Ammoniak (0.44 ccm, D = 0.958) hinzugegeben, durchgeschüttelt und luftdicht verschlossen. Die wasserhelle Flüssigkeit färbte sich sofort rosa, dann entstanden Öltröpfchen, die sich in einigen Stunden zu einer ölig-harzigen Masse verdichteten. Über Nacht hatte sich das Rohr mit einem leuchtend gelben, flockig-krystallinischen Niederschlag dicht angefüllt. Die Masse saugt man sehr schnell ab, preßt sie tüchtig aus und löst sie in einem Kölbchen auf dem Wasserbad in 20 ccm absolutem Alkohol unter Einleiten von Kohlensäure. Die klare, dunkelorange-gelbe Lösung wurde dann schnell abfiltriert und in einer Kohlensäure-Atmosphäre erkalten gelassen. Die sich ausscheidenden, rhomben-ähnlichen Krystalle (0.2 g) sind, frisch bereitet und unter Abschluß des Luft-Sauerstoffes abfiltriert und aufbewahrt, schön orange-gelb. In feuchtem Zustand wird das vorliegende Dihydro-ditolyl-pyrazin durch den Luft-Sauerstoff vom Rande aus bald hellgelb; trocken ist es wesentlich beständiger. Unter Luftdruck wie im Vakuum beginnt der Körper bei 160° zu sintern und ist bei 185° völlig klar geschmolzen.

0.1633 g Sbst.: 0.4894 g  $CO_2$ , 0.1057 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{18}N_2$ . Ber. C 82.43, H 6.87.

Gef. » 81.73, » 7.24.

Das aus 1 g salzsaurem Aminoketon frisch hergestellte Dihydro-ditolyl-pyrazin wurde auf der Nutsche mit einigen Kubikzentimetern ausgekochtem Wasser sehr schnell ausgewaschen, feucht auf ein Uhrglas gebracht und sofort mit etwa 3 ccm 10-prozentiger Salzsäure gründlich durchgeknetet. Es bildete sich sogleich ein Chlorhydrat von dunkel-carminroter Farbe, das auf Ton

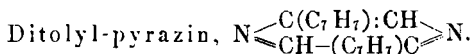
<sup>1)</sup> S. Gabriel, B. 41, 517 [1908].

gebracht und oberflächlich getrocknet wurde. Man löst das Salz darauf in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben unter Einleiten von Kohlensäure in ca. 3.5 ccm heißem, absolutem Alkohol und gibt solange warmen, absoluten Äther hinzu, bis sich eine schwache Trübung zeigt. Die Lösung wird dann unter Luftabschluß sich selbst überlassen; beim Abkühlen krystallisiert das Dihydro-ditolyl-pyrazin-Chlorhydrat in schönen, langen, flachen, jodfarbenen Nadeln aus, die abgesaugt und über Chlorcalcium getrocknet wurden. Im Exsiccator über Schwefelsäure, bei 100° im Trockenschrank oder nach einiger Zeit beim Stehen an der Luft färbte sich das Chlorhydrat hellrot und zerfiel unter Abgabe von Salzsäure. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; das Salz färbt sich bereits unter 100° hellrot, sublimiert zwischen 100° und 120° in den oberen Teil des Röhrchens und schmilzt bei 178—180° unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit. Alle erwähnten Operationen mußten mit größter Geschwindigkeit ausgeführt werden, und selbst dann gelang es nicht immer, des Salzes in einheitlicher Form habhaft zu werden. Häufig fielen neben den jodfarbenen Nadeln solche von hellroter Farbe aus. Die Chlorbestimmung deutet auf  $C_{18}H_{18}N_2, HCl \cdot H_2O$ .

0.1922 g Sbst.: 0.0880 g AgCl.

$C_{18}H_{18}N_2, HCl + H_2O$ . Ber. Cl 11.22. Gef. Cl 11.32.

## 2. Oxydation des Dihydro-ditolyl-pyrazins.



Wird die dunkelrote Lösung der Dihydrobase in Eisessig bezw. ihre orangegelbe Lösung in absolutem Alkohol noch warm mit einigen Tropfen Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so färbt sie sich momentan hellgelb und nach kurzer Zeit fällt das schwerer lösliche Ditolylpyrazin aus. Als unbrauchbar erwies sich Bromwasser, welches vollständige Verschmierung der Base bewirkte. Am bequemsten und reinsten konnte man die Anhydrobase in der Weise gewinnen, daß man ihre Lösung in 30 Tln. absolutem Alkohol einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann 12 Stunden sich selbst überläßt. Alsdann war das Ditolyl-pyrazin in langen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 202—203° ausgefallen; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig und Benzol.

0.1882 g Sbst.: 0.5688 g  $CO_2$ , 0.1082 g  $H_2O$ . — 0.1469 g Sbst.: 14.37 ccm N (20°, 752 mm).

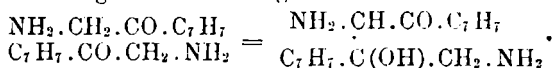
$C_{18}H_{16}N_2$ . Ber. C 83.08, H 6.15, N 10.77.

Gef. » 82.43, » 6.43, » 11.02.

## 3. Bis-tolacylamin.

3 g Tolacylamin-Chlorhydrat in 13 ccm Wasser werden in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit 10 ccm 33-prozentiger Kalilauge einige Mi-

nuten tüchtig durchgeschüttelt. Es bildeten sich hell braungelbe Öltröpfchen, die nach ungefähr 12-stündigem Stehen erstarrt sind. Ausgewaschen, auf Ton gestrichen und im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet, beträgt die Ausbeute 2.5 g. Aus 24 ccm heißem Essigäther fällt die Base in hellgelben Blättchen aus. Ausbeute 1 g. Schmelzpunkt: Wird die Badflüssigkeit auf 80° vorgewärmt und langsam weitererhitzt, so beginnt die Substanz bei 100–101° zu sintern, fällt bei 115° zu einer gelben Masse zusammen, die bei weiterem Erhitzen dunkelbraun wird und bei 223–225°, dem Schmelzpunkt der weiter unten besprochenen sauerstoff-freien Base, schmilzt. Erhitzt man die Badflüssigkeit über 80° hinaus schneller, so fängt die Substanz schon bei 112° an am oberen Rande zu schmelzen, schäumt bei 118° auf und ist unter Schäumen bei 120° geschmolzen. Die Analyse ergab die Bruttoformel  $C_{18}H_{22}N_2O_2$ , die auf eine Polymerisation im Sinne folgender Gleichung deutet:

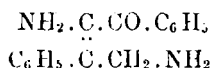


0.1370 g Sbst.: 0.3625 g  $CO_2$ , 0.0903 g  $H_2O$ . — 0.1296 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{18}H_{22}O_2N_2$ . Ber. C 72.47, H 7.38, N 9.39.

Gef. » 72.16, » 7.37, » 9.70.

Im Trockenschrank bei 100° gab die Substanz Wasser ab und wurde braun und schmierig. Ich machte nun den Versuch, durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum bei 100° nur ein Molekül Wasser abzuspalten und so zu einem Körper zu gelangen, der dem aus zwei Molekülen «Amino-acetophenon entstandenen Anhydro-bis-phenacylamin<sup>1)</sup>



analog zusammengesetzt wäre. Man konnte dabei beobachten, wie die Substanz erst an den Rändern eine dunklere Färbung annahm, welche sich nach und nach durch die Masse hindurch fortpflanzte. Nachdem Gewichtskonstanz erreicht war, zeigte sich, daß zwei Moleküle Wasser entwichen waren, daß also quantitativ eine sauerstoff-freie Base entstanden war.

0.3118 g Sbst. Gewichtsverlust: 0.0373 g.

Für den Verlust von 2 Molekülen Wasser ber. 0.0376, gef. 0.0373 g.

Um das Nitrat zu erhalten, wurden 0.5 g reiner Base in 2.5 ccm absolutem Alkohol gelöst und noch warm mit 8 Tropfen verdünnter Salpetersäure ( $D = 1.17$ ) versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich beim Reiben mit dem Glasstab ein hellgelbes, krystallinisches Pulver ab, welches abgesaugt,

<sup>1)</sup> B. 41, 1137 [1908].

auf Ton gestrichen, mit einigen Tropfen absolutem Alkohol gedeckt und wieder auf Ton gebracht wurde. Das Nitrat ist trocken schwach gelblich und schmilzt unter heftigem Verpuffen bei  $121^{\circ}$ . Es nahm beim Stehen stetig an Gewicht ab; daher ergaben die Analysen keine scharfen Zahlen. Sie lassen aber doch erkennen, daß die Base zweisäurig ist und daß bei der Salzbildung ein Molekül Wasser entwichen, also ein dem Anhydro-bis-phenacylamin-Nitrat ( $C_{16}H_{16}N_2O, 2HNO_3$ ) entsprechendes Salz entstanden ist.

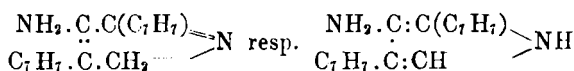
0.1263 g Sbst.: 0.2502 g  $CO_2$ , 0.0640 g  $H_2O$ . — 0.1352 g Sbst.: 0.2697 g  $CO_2$ , 0.0761 g  $H_2O$ . — 0.1612 g Sbst.: 0.3220 g  $CO_2$ , 0.0811 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{22}N_2O_2, 2HNO_3$ . Ber. C 50.94, H 5.66.

$C_{18}H_{20}N_2O, 2HNO_3$ . » » 53.20, » 5.42.

Gef. » 54.03, 54.40, 54.48, » 5.67, 6.29, 5.63.

Bis-anhydro-tolacylamin ( $C_{18}H_{18}N_2$ ), dessen Entstehung bei der Anhydrierung des Bis-tolacylamins, ( $C_{18}H_{22}N_2O_2$ ), beschrieben ist und für das nach den Beobachtungen in der Phenylreihe die Formeln



in Betracht kommen, krystallisiert aus Alkohol in matt grünlichen Nadeln, die allmählich rötlich werden; oberhalb  $100^{\circ}$  wird es immer dunkler, sintert bei  $217^{\circ}$  und schmilzt zwischen  $223-225^{\circ}$  zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

0.1252 g Sbst.: 12.3 ccm N ( $18.5^{\circ}$ , 746 mm).

$C_{18}H_{18}N_2$ . Ber. N 10.69. Gef. N 10.08.

Die Salze des Bis-anhydro-tolacylamins sind selbst in verdünnten, überschüssigen Säuren nur sehr schwer löslich, werden aber andererseits durch Wasser leicht wieder dissoziiert. Man kann sie am bequemsten bereiten, indem man die saure Lösung der sauerstoffhaltigen Base  $C_{18}H_{22}N_2O_2$  erwärmt, wobei sie ausfallen.

So bildet das Chlorhydrat nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas rauchender Salzsäure ein rein weißes, kreibiges Pulver, das sich von  $200^{\circ}$  an bräunt, bei  $244^{\circ}$  sintert und bei  $248^{\circ}$  zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammenfällt. Es verliert im Exsiccator über Chlorcalcium andauernd Salzsäure. Deshalb wurde das Platinsalz bereitet, welches aus warmer, wäßrig-alkoholischer, mit etwas Salzsäure versetzter Lösung in schönen, flachen, dunkel orangegelben Nadeln ausfiel. Das Salz wurde bei  $50^{\circ}$  im Luftbad getrocknet; bei höherer Temperatur oder im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium wurde es anscheinend durch Abgabe von Krystallwasser trübe. Gegen  $200^{\circ}$  wird es braun-grün und ist bei  $240^{\circ}$  noch nicht geschmolzen.

0.2745 g Sbst.: 0.0553 g Pt.

$(C_{18}H_{18}N_2)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 20.87.

$(C_{18}H_{18}N_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$ . Ber. Pt 20.47. Gef. Pt 20.15.

Ein Benzalderivat der Bis-anhydro-tolacylamins,  $C_6H_5 \cdot CH : C_{18}H_{16}N_2$ , ließ sich, wie folgt, gewinnen. 0.5 g der rohen, pulverisierten Base wurden mit 0.75 ccm Benzaldehyd im Mörser schnell innig verrieben. Es bildete sich ein dünnflüssiger, gelber Brei, der fast momentan zu einer dicken Paste erstarrt. Diese wurde auf Ton gestrichen, auf dem Uhrglas mit sehr wenig Methylalkohol (zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds) gedeckt, wieder auf Ton gebracht und schließlich aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildete citronengelbe, zu Drusen vereinigte, sechsseitige, lange Prismen vom Schmp. 181–182°. Ausbeute 0.2 g. Sie sind leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol.

0.1500 g Sbst.: 0.4693 g  $CO_2$ , 0.0881 g  $H_2O$ .

$C_{25}H_{22}N_2$ . Ber. C 85.71, H 6.29.

Gef. » 85.33, » 6.57.

## II. Oxazole und Thiazole aus *p*-Tolacyl-amin<sup>1)</sup>.

### 1. Benzoylierung des *p*-Tolacyl-amins.

3 g Chlorhydrat wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und kalt mit 1.5 g pulverisiertem, trockenem Natriumacetat tüchtig durchgeschüttelt. Darauf wurden 2.4 ccm Benzoylchlorid und nochmals 1.5 g Natriumacetat binzugegeben, die Mischung unter häufigem Umschütteln 10–15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt und danach in 150 ccm Wasser gegossen. Es fiel ein dickölgiger Körper aus, der bald krystallinisch erstarrte. Das Produkt wurde nach dem Aufstreichen auf Ton aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; die Ausbeute betrug 1 g reines Benzamino-acetotolon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , das in flachen, farblosen Nadelchen krystallisiert, welche bei 112–113° sintern und bei 118–119° schmelzen.

0.1590 g Sbst.: 0.4429 g  $CO_2$ , 0.0885 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{15}NO_2$ . Ber. C 75.89, H 5.93.

Gef. » 75.97, » 6.23.

### 2. 2-Phenyl-5-tolyl-oxazol, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nwarrow N-CH \\ \searrow O \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

3 g Benzamino-acetotolon werden mit 0.8 g Phosphorpentachlorid im Mörser innig verrieben und im Rundkölbchen im Wasserbad 20 Minuten auf 100° erhitzt. Die Masse reagierte unter Schäumen, wurde dickflüssig und nach kurzer Zeit wieder fest. Man kocht sie im Kölbchen zunächst mit Wasser und dann unter Zugabe von wenig Kalilauge so lange, bis ein dickölgiger Körper entstanden ist. Dieser erstarrt, wird nach dem Trocknen im Vakuum destilliert und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Er bildet farblose, äußerst feine,

<sup>1)</sup> Vergl. S. Gabriel, B. 43, 134, 1283 [1910].

in Büscheln zusammensitzende Nadelchen vom Schmp. 81—82°. Ausbeute 0.5 g.

0.1509 g Sbst.: 0.4526 g CO<sub>2</sub>, 0.0783 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO. Ber. C 81.70, H 5.53.

Gef. » 81.80, » 5.80.

Die Basizität des Oxazols ist so gering, daß die Darstellung eines chromsauren Salzes sowie eines Gold- oder Platin-Doppelsalzes mißlang. Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 189—190°.

2. Phenyl-5-tolyl-thiazol,  $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \nearrow N-CH \\ \searrow S \end{smallmatrix} > C.C_6H_4.CH_3$ ,

entsteht, wenn man 3 g benzoilyliertes Tolacylamin mit 4.5 g pulverisiertem Phosphorpentasulfid innig mischt und so lange auf 170° erhitzt, bis das Schäumen vorüber ist. Nach dem Aufkochen mit verdünnter Kalilauge wird die körnige Masse aus 30 ccm Alkohol umkrystallisiert, im Vakuum destilliert und aus 10 ccm absolutem Alkohol nochmals umkrystallisiert. Der Körper stellt lange, ganz hellbraungelbe, verfilzte, glänzende Nadeln dar, die bei 118° sintern und bei 120—121° schmelzen.

0.1488 g Sbst.: 0.4163 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O. — 0.1440 g Sbst.: 0.1381 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NS. Ber. C 76.49, H 5.18, N 12.75.

Gef. » 76.31, » 5.50, » 12.69.

Das Pikrat fällt aus Alkohol in citronengelben, glänzenden Flittern aus, die bei 165° sintern und bei 168—169° schmelzen. Das Chlorhydrat fällt aus alkoholischer Lösung der Base bei Zusatz einiger Tropfen rauchender Salzsäure in hellgelben Krystallen aus. Über Chlorkalcium im Exsiccator getrocknet, beginnt das Salz, langsam erhitzt, oberhalb 160° zusammenzusintern und schmilzt zwischen 167—173°. Nach dem Chlorgehalt zu schließen, scheint es 1 Mol H<sub>2</sub>O zu enthalten.

0.2067 g Sbst.: 0.0945 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NS, HCl + H<sub>2</sub>O. Ber. Cl 11.62.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NS, HCl. » » 12.34. Gef. Cl 11.31.

### 3. Acetylierung des Tolacylamins.

3 g α-Amino-acetotolon-Chlorhydrat werden in 20 ccm heißem Essigsäureanhydrid gelöst, 1.5 g trocknes, gepulvertes Natriumacetat hinzugefügt, das Ganze einige Minuten zum Sieden erhitzt, vom abgetrennten Kochsalz abfiltriert, das überschüssige Anhydrid im Vakuum bei 100° sorgfältig entfernt und die zurückbleibende Krystallmasse im Vakuum destilliert. Unter teilweiser Zersetzung und Verkohlung ging ein dünnflüssiges, fast farbloses, beim Abkühlen erstarr-

rendes Öl über. Aus 2 ccm heißem Benzol umkrystallisiert bildet es fast farblose Nadelchen. Man darf den Körper nur kurze Zeit im Luftbad bei 100° trocknen; längere Zeit in höherer Temperatur gelassen, zersetzt er sich. Schmelzpunkt: Bei sehr langsamem Erhitzen beginnt die Substanz gegen 120° schwach zu sintern, fällt bei 125° zusammen und schmilzt bei 127—128°. Die Ausbeute an reinem Acetamino-acetotolon,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , war schlecht (0.8 g).

0.1200 g Sbst.: 0.3041 g  $\text{CO}_2$ , 0.0750 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . Ber. C 69.11, H 6.80.

Gef. » 69.12, » 6.99.

2-Methyl-5-tolyl-oxazol,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N}\cdot\text{CH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ .

3 g rohes Acetamino-acetotolon, wie es nach der Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids als hell-rotgelbe Krystallmasse im Kölbchen zurückblieb (s. vorher), wurden im Kolben durch schwaches Erwärmen flüssig gemacht und unter Kühlung 4.5 g Phosphorpentachlorid hinzugegeben. Man sucht, die zähe Masse durch Schütteln im Kölbchen möglichst zu mischen, und erhitzt, nachdem die erste Reaktion unter heftigem Schäumen vorüber ist, 10 Minuten auf dem Wasserbade. Darauf wird das Produkt unter Eiskühlung mit Kalilauge übersättigt und schließlich die Base durch Wasserdampf übergetrieben. Das Methyl-tolyl-oxazol ging als farbloses, stark nach Pilzen, daneben aber auch angenehm fruchtig riechendes Öl über, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte.

Von einer höher schmelzenden Beimischung trennt man die Base durch Lösen in Schwefelkohlenstoff und krystallisiert sie aus 2 ccm Petroläther um. Sie stellt farblose, feine Flitter und Blättchen dar, die bei 54—55° sintern und bei 58—59° schmelzen. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, von heißem Wasser wird sie kaum gelöst. Bei längerem Stehen an der Luft wird sie braun und schmierig.

0.1406 g Sbst.: 0.3900 g  $\text{CO}_2$ , 0.0811 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ . Ber. C 76.30, H 6.39.

Gef. » 75.65, » 6.45.

Aus der heißen, stark salzsaurer Lösung des Oxazols fiel durch Platinchlorid in geringem Überschuß beim Erkalten das Chloroplatinat,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , in dunkelroten, unregelmäßigen, aneinander liegenden Prismen aus, die unter Schäumen bei 195° schmelzen. Die Krystalle geben bei längerem Stehen an der Luft Krystallwasser ab, werden blind und zerfallen. Der Verlust des Krystallwassers wurde quantitativ verfolgt:



0.2142 g Platinsalz wurden im Exsiccator über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz gebracht und dann 5 Stunden im Luftbad bei 100° erhitzt.

0.2143 g Salz verloren bei 100° 0.0103 g.

Ber. 2 H<sub>2</sub>O 0.0097 g. Gef. 2 H<sub>2</sub>O 0.0103 g.

0.1779 g entwässertes Salz: 0.0457 g Pt.

(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 25.78. Gef. Pt 25.69.

2-Methyl-5-tolyl-thiazol, CH<sub>3</sub>.C $\begin{smallmatrix} \nearrow \text{N} \cdot \text{CH} \\ \searrow \text{S} \end{smallmatrix}$ C.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

3 g  $\alpha$ -Amino-acetotolon-Chlorhydrat wurden acetyliert, das Destillierkölbchen im Ölbad auf 170—180° erhitzt und zu dem flüssigen, rohen Produkt 6 g pulverisiertes Phosphorpentasulfid in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Masse schäumte heftig auf und färbte sich tief dunkelbraun. Ist alles Sulfid zugegeben, so hält man die Temperatur weitere 10 Minuten auf 170—180° und erhitzt nach dem Abkühlen die glasige Masse im Kölbchen mit Kalilauge vorsichtig auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der sehr heftigen Reaktion. Die Base wurde dann mittels Wasserdampfs übergetrieben, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt.

Das ganz schwach bräunlich gefärbte übergehende Öl erstarrte nach kurzer Zeit krystallinisch. Aus wenig Petroläther (0.2 g in 0.5 ccm) umkrystallisiert stellt die Base fast farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 81—82° dar. Das Thiazol hat in reinem Zustand einen lauchartigen, daneben aromatischen Geruch.

0.1090 g Sbst.: 0.2764 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O. — 0.1194 g Sbst.: 0.1467 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS. Ber. C 69.84, H 5.82, S 16.93.

Gef. » 69.16, » 5.91, » 16.88.

Das Chlorhydrat, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS.HCl + H<sub>2</sub>O, gewinnt man aus der alkoholischen Lösung der Base durch Salzsäure-Gas als farblose, flache Nadeln, die, an der Luft getrocknet, bei 195—196° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0.1629 g Sbst.: 0.0949 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS.HCl + H<sub>2</sub>O. Ber. Cl 14.37. Gef. Cl 14.40.

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, bildet schöne, lange, orangefelbe Nadeln, die oberhalb 185° zu sintern anfangen und bei 202—203° unter Schäumen schmelzen.

0.2119 g verloren bei 100° 0.0093 g H<sub>2</sub>O.

Ber. H<sub>2</sub>O 0.0093 g.

0.1995 g wasserfreies Salz: 0.0490 g Pt.

(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 24.74. Gef. Pt 24.56.

Das Goldsalz,  $C_{11}H_{11}NS, HAuCl_4$ , krystallisiert aus Eisessig in dunkelgelben Nadeln aus, die bei  $129-131^\circ$  zu einer trüben, braungelben Flüssigkeit schmelzen und gegen  $190^\circ$  unter Schwärzung aufschäumen.

0.3855 g Sbst.: 0.1448 g Au.

$C_{11}H_{11}NS, HAuCl_4$ . Ber. Au 37.28. Gef. Au 37.56.

#### 453. P. Ehrlich und P. Karrer: Über Arseno-stibino- und Arseno-bismuto-Verbindungen.

[Aus der Chemischen Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 20. Oktober 1913.)

Den Azokörpern stellten sich bis vor kurzem als analoge Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe nur die Phospho- und Arseno-Verbindungen an die Seite:

R.N:N.R

R.P:P.R

R.As:As.R,

von welchen letztere in neuerer Zeit ja eine sehr eingehende Bearbeitung erfahren und große Bedeutung erlangt haben. Der einzige Einwand, der gegen die Analogie dieser 3 Verbindungstypen vorgebracht werden konnte und auch in Lehrbücher<sup>1)</sup> übergegangen ist, es möchten nämlich die Phospho- und Arseno-Verbindungen polymolekular sein, ist neuerdings für die Arseno-Verbindungen einwandfrei widerlegt worden<sup>2)</sup> und hat damit wohl auch für die Phospho-Verbindungen die Bedeutung verloren<sup>3)</sup>. Während nun aber die Phospho- und Arsenoverbindungen in manchen Eigenschaften recht übereinstimmen, zeigen die Azokörper im großen und ganzen ein vollständig abweichendes Verhalten; so sind beispielsweise die erstere gegen Oxydationsmittel, Halogen usw. sehr empfindlich, die Azoverbindungen ungemein resistent. Die Azogruppe gehört zu den stärksten Chromophoren, die Arseno- und Phospho-Gruppierungen sind sehr schwache Chromophore. Hier interessiert uns hauptsächlich dieser letztere Unterschied, der jedenfalls sehr bemerkenswert ist. Bekanntlich wird die Farbe gewöhnlich mit dem ungesättigteren Charakter einer Verbindung vertieft, und es wäre deshalb zu erwarten gewesen, daß die unbeständigen Phospho- und Arsenokörper viel tiefere Färbung zeigen würden als die Azoverbindungen.

<sup>1)</sup> Meyer-Jacobson, II. Bd., I. Teil, S. 353 und 355.

<sup>2)</sup> A. Michaelis und A. Schäfer, B. 46, 1742—1743 [1913].

<sup>3)</sup> Wir sind allerdings der Ansicht, daß die Arsenoverbindungen unter Umständen auch polymolekular auftreten können, worauf verschiedene, hier nicht zu erörternde Beobachtungen hinweisen.