

Lösungsmittels krystallisiert das 4,5'-Dithiazolyl in Blättern aus. Es lässt sich aus Ligroin umkrystallisieren. Smp. 93—94°, Ausbeute ca. 60% der Theorie.

4,792 mg Subst. gaben 7,50 mg CO₂ und 0,95 mg H₂O

2,530 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N₂ (24°, 740 mm)

C₆H₄N₂S₂ Ber. C 42,83 H 2,40 N 16,65%
Gef. „ 42,71 „ 2,22 „ 16,46%

Zur Charakterisierung des 4,5'-Dithiazolyls wurde durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischer Pikrinsäurelösung das Pikrat dargestellt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadelchen vom Smp. 150—152° bildet. Wie die Analyse zeigt, handelt es sich um ein Monopikrat.

2,812 mg Subst. gaben 0,446 cm³ N₂ (29°, 742 mm)

C₁₂H₇O₇N₅S₂ Ber. N 17,63 Gef. N 17,51%

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

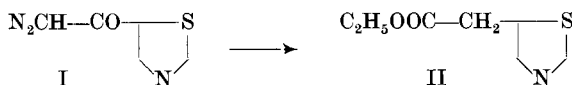
Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

6. Zur Kenntnis der Thiazol-5-essigsäure

von H. Erlenmeyer und M. Aeberli.

(22. XI. 47.)

Das in der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ beschriebene Thiazolyl-(5)-diazomethyl-keton (I) kann unter den für die Wolff'sche Umlagerung bei einer Arndt-Eistert'schen Synthese angegebenen Versuchsbedingungen weder mit Alkohol noch mit Ammoniak in Gegenwart von Silberoxyd zum Ester, bzw. Amid der Thiazol-5-essigsäure umgesetzt werden. Da uns die Thiazol-5-essigsäure²⁾ in einem andern Zusammenhang interessierte, untersuchten wir die Möglichkeit, die Arndt-Eistert'sche Synthese bei abgeänderten Versuchsbedingungen durchzuführen.



Bei solchen Versuchen zeigte es sich, dass mit einem Zusatz von Kupferoxyd an Stelle von Silberoxyd Thiazolyl-(5)-diazomethyl-keton (I) in alkoholischer Lösung zum Äthylester der Thiazol-5-essigsäure (II) umgesetzt werden kann.

Es wurden hierbei 6,8 g rohes Diazoketon in 80 cm³ absolutem Alkohol gelöst und in die kochende Lösung innerhalb 80 Minuten 3,5 g Kupfer-(II)-oxyd (Siegfried) portionenweise eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 15 Minuten er-

¹⁾ H. Erlenmeyer und J. Ostertag, Helv. 31, 26 (1948).

²⁾ Über Thiazol-4-essigsäure siehe H. Erlenmeyer und Ch. J. Morel, Helv. 28, 362 (1945); E. R. H. Jones, F. A. Robinson und M. N. Strachan, Soc. 1946, 87.

wärmt und alsdann vom Kupferoxyd abfiltriert. Die tiefdunkle Lösung wurde im Vakuum vom Alkohol befreit und das zurückbleibende Öl bei 99–101°/0,7 mm destilliert. Von dem durch Zersetzung gebildeten Schwefel, der hierbei mitdestillierte, wurde abfiltriert und das resultierende hellgelbe Öl nochmals bei 59–60°/0,001 mm destilliert. Reinausbeute 1,6 g.

4,369 mg Subst. gaben 7,824 mg CO₂ und 1,960 mg H₂O

4,382 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N₂ (23°, 744 mm)

C₇H₉O₂NS Ber. C 49,10 H 5,30 N 8,18%

Gef. „ 48,87 „ 5,02 „ 8,42%

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der Anstalt für Organische Chemie.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

7. Etudes sur les matières végétales volatiles LVI¹⁾.

Sur de nouvelles cétones, les tagéténones, isolées de l'huile essentielle de *Lippia asperifolia* Rich.

par Y.-R. Naves.

(15 IX 47)²⁾

Lippia asperifolia Rich. (= *Verbena capensis* Thunb.; *Zapania lantanoides* Lam.; *Lantana lavandulacea* Willd.) est une verbénacée très répandue dans les clairières de la forêt et dans les savanes du territoire du Tanganyika (Est-africain). *Alfons M. Burger* nous a adressé deux échantillons d'environ 10 grammes d'huile essentielle obtenue avec un rendement de 0,4 %, à Oldéani, à partir des sommités fleuries fraîches de la variété à fleurs blanches.

Nous avons décelé dans l'huile essentielle la présence d'une petite proportion d'ocimène, accompagnant environ 80 % d'un mélange de cétones aliphatiques triéniques, C₁₀H₁₄O.

Traité par l'acide sulfurique à 70 %, à l'ébullition, ce mélange a livré de l'acétone. Hydrogéné au contact de Pt(O₂) *Adams*, en présence d'acétate d'éthyle, il a donné de la diméthyl-2,6-octanone-4 sensiblement pure. Cette cétone a été identifiée par la comparaison de ses caractères avec ceux de la tétrahydrotagétone, obtenue à partir de l'huile essentielle de *Tagetes glandulifera* Schrank. (= *Tagetes minuta* L.), et par la préparation de la semicarbazone et de la phényl-4-semicarbazone.

¹⁾ LV^{me} communication: Helv. **30**, 2241 (1947).

²⁾ Date du dépôt du pli cacheté, ouvert par la Rédaction à la demande du déposant, la Maison *L. Givaudan & Cie., S. A.*, le 22 XI 47.