

## 178. Über die Eigenschaften einiger Phenyl-azol-Derivate

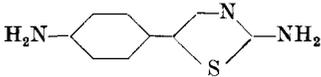
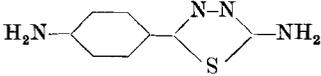
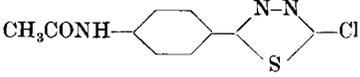
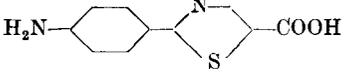
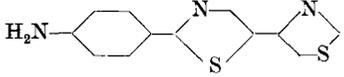
von J. Eckenstein, E. Brogle, E. Sorkin und H. Erlenmeyer.

(20. VI. 50.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Abhängigkeit der tuberkulostatischen Wirkung von bestimmten Struktur Faktoren in der Reihe der Phenyl-azol-Verbindungen<sup>1)</sup> haben wir noch einige p-Aminophenyl-azol-Derivate hergestellt, die im Heteroring einen weiteren Substituenten enthalten.

Das Studium von solchen Verbindungen war von Interesse, da von den auch in Serumgegenwart tuberkulostatisch wirksamen „aromatischen Aminen“ sowohl das dem Promin zugrunde liegende Diamino-diphenylsulfon wie auch das Promizol, das von R. Benisch, F. Mietzsch & H. Schmidt<sup>2)</sup> hergestellte TB I und auch die p-Aminosalicylsäure neben der NH<sub>2</sub>-Gruppe in der Molekel noch eine weitere basische bzw. saure Gruppe aufweisen, die als zweite Koordinations- bzw. Haftstelle in Betracht kommt. Wir haben unter diesem Gesichtspunkt die in den Tabellen I und II angeführten Verbindungen hergestellt.

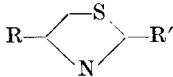
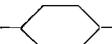
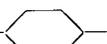
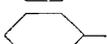
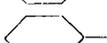
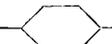
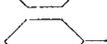
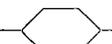
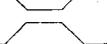
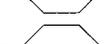
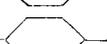
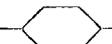
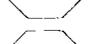
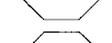
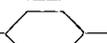
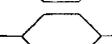
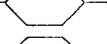
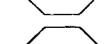
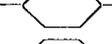
Tabelle I.

Nr.	Formel der Verbindung	Smp.
I		198–199°
II		245°
III		232–233°
IV		216°
V		195°

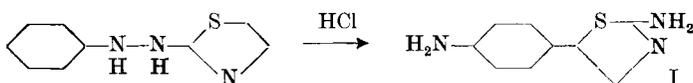
<sup>1)</sup> H. Erlenmeyer, J. Eckenstein, E. Sorkin & H. Meyer, Helv. **33**, 1271 (1950); siehe auch H. Erlenmeyer, C. Becker, E. Sorkin, H. Bloch & E. Suter, Helv. **30**, 2058 (1947); W. Vögli, E. Sorkin & H. Erlenmeyer, Helv. **33**, 1297 (1950).

<sup>2)</sup> Angew. Chem. **60**, 113 (1948).

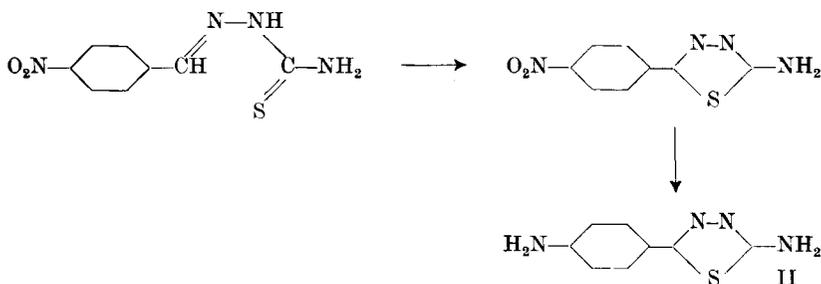
Tabelle II.

			
Nr.	R	R'	Smp.
VI	CH <sub>3</sub> —	—  —CH <sub>3</sub>	37–38°
VII	CH <sub>3</sub> —	—  —Cl	69–70°
VIII	CH <sub>3</sub> —	—  —Br	78–79°
IX	CH <sub>3</sub> — 	—NH <sub>2</sub>	136°
X	Cl— 	—NH <sub>2</sub>	167–168°
XI	Br— 	—NH <sub>2</sub>	182–183°
XII		 —CH <sub>3</sub>	129°
XIII		 —Cl	104–105°
XIV		 —Br	106–107°
XV	CH <sub>3</sub> — 		114–115,5°
XVI	Cl— 		133–134°
XVII	Br— 		130–131°
XVIII	CH <sub>3</sub> — 	—  —CH <sub>3</sub>	138–139°
XIX	Cl— 	—  —CH <sub>3</sub>	170–171°
XX	CH <sub>3</sub> — 	—  —Cl	170–171°
XXI	Br— 	—  —CH <sub>3</sub>	181–182°
XXII	CH <sub>3</sub> — 	—  —Br	185–187°
XXIII	Cl— 	—  —Cl	145°
XXIV	Br— 	—  —Cl	155–156°
XXV	Cl— 	—  —Br	158–159°
XXVI	Br— 	—  —Br	179–180°

Die Verbindung I wurde in einer der Benzidin-Umlagerung entsprechenden Reaktion aus 2-(Phenyl-hydrazino)-thiazol gewonnen<sup>1)</sup>.

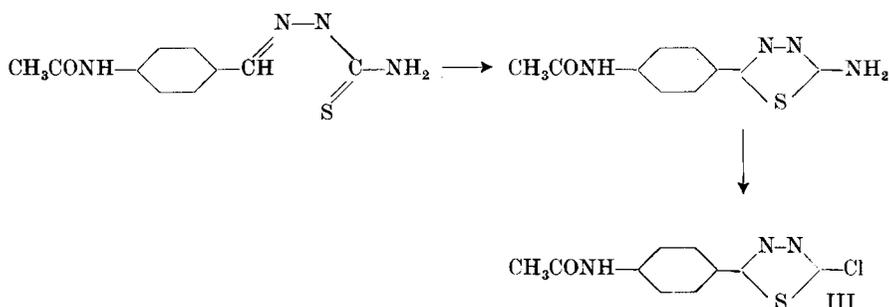


Die Verbindung II wurde aus p-Nitrobenzaldehyd-thiosemicarbazon durch Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung



und anschließende katalytische Hydrierung der Nitro-Gruppe hergestellt.

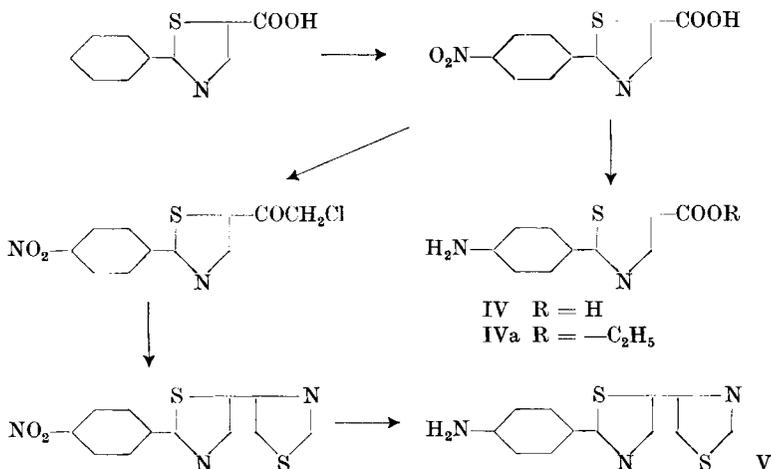
Wurde p-Acetamino-benzaldehyd-thiosemicarbazon (TB I) durch Suspendieren in Eisen(III)-chlorid-Lösung zum 5-(p-Acetaminophenyl)-2-aminothiazol-(1,3,4) kondensiert und diese Verbindung durch Diazotieren in phosphorsaure Lösung und anschließendes Zersetzen in konz. HCl weiter verarbeitet, so wurde das 5-(p-Acetaminophenyl)-2-chlorthiazol-(1,3,4) (III) erhalten.



Die Verbindungen IV und V, die 2-(p-Aminophenyl)-thiazol-5-carbonsäure bzw. das 2-(p-Aminophenyl)-dithiazolyl-5,4', wurden

<sup>1)</sup> B. Ch. Das-Gupta & P. K. Bose, Ind. chem. Soc. **6**, 495 (1929); vgl. auch P. K. Bose, Ind. chem. Soc. **4**, 331 (1927).

ausgehend von der bekannten 2-Phenyl-thiazol-5-carbonsäure gewonnen:



Die Verbindungen VI–XXVI wurden direkt durch die übliche Thiazolkondensation aus den entsprechenden Halogenmethylketonen und Thioamiden gewonnen.

Die Ergebnisse der biologischen Prüfungen werden in einem andern Zusammenhang mitgeteilt werden.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### 5-p-Aminophenyl-2-amino-thiazol (I).

800 mg 2-(Phenylhydrazino)-thiazol vom Smp. 174–177° wurden mit 50 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1:4) auf dem Wasserbad erhitzt, bis nach einigen Minuten völlige Lösung eintrat. Nun wurde mit Ammoniak versetzt und der so erhaltene Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt 290 mg hellrosa gefärbte Blättchen vom Smp. 198–199°.

4,598 mg Subst. gaben 9,54 mg CO<sub>2</sub> und 1,95 mg H<sub>2</sub>O

1,610 mg Subst. gaben 0,324 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (28°, 740 mm)

C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S	Ber. C	56,52	H	4,74	N	21,97%
(191,24)	Gef. „	56,61	„	4,74	„	22,22%

Die Verbindung ist als freie Base zersetzlich, als Hydrochlorid hingegen stabil.

#### Thiodiazol-(1, 3, 4)-Derivate.

5-(p-Nitrophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1, 3, 4). Die Suspension von 1 g p-Nitrobenzaldehyd-thiosemicarbazon<sup>2)</sup> in einer Lösung von 4 g FeCl<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O in 150 cm<sup>3</sup> Wasser wurde 1 Stunde bei 90° auf dem Wasserbad erwärmt. Die dunkelrote Lösung wurde dann heiss von Ungelöstem abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisierte ein gelber Niederschlag, der abgetrennt und mehrere Male mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde; Smp. 251–252°. Das so erhaltene Hydrochlorid wurde in viel heissem Wasser aufgenommen und

<sup>1)</sup> Schmelzpunkte im Kupferblock bestimmt und unkorrigiert.

<sup>2)</sup> R. Fusco, C. 1939, I, 4189; vgl. auch Benisch, Mietzsch & Schmidt, loc. cit.

die Lösung mit 2-n.  $\text{NH}_3$  deutlich alkalisch gemacht. Aus der erkaltenden Lösung kristallisierte das 5-(p-Nitrophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1,3,4) in feinen, gelben Nadelchen vom Smp. 256° (unter Zersetzung). Ausbeute 300 mg (34% d. Th.). Zur Analyse wurde wiederholt aus Wasser umkristallisiert und 3 Stunden bei 100°/15 mm getrocknet.

4,220 mg Subst. gaben 6,69 mg  $\text{CO}_2$  und 1,07 mg  $\text{H}_2\text{O}$

2,390 mg Subst. gaben 0,538  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (27°, 742 mm)

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$  Ber. C 43,24 H 2,72 N 25,21%  
(222,22) Gef. ,, 43,26 ,, 2,84 ,, 25,01%

Die Kristalle waren gut löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Petroläther.

Das Pikrat wurde aus heisser alkoholischer Lösung erhalten und kristallisierte aus wenig Alkohol in feinen, gelben Nadelchen, die unter Zersetzung bei 222° schmolzen.

4,261 mg Subst. gaben 5,82 mg  $\text{CO}_2$  und 0,71 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9\text{N}_7\text{S}$  (451,33) Ber. C 37,25 H 2,01% Gef. C 37,27 H 1,87%

5-(p-Aminophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1,3,4) (II). Diese Verbindung wurde erhalten durch Hydrierung von 5-(p-Nitrophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1,3,4) in alkoholischer Lösung mit *Raney-Ni* als Katalysator. Die Substanz bildete nach Behandeln mit Tierkohle und mehrfacher Kristallisation aus viel Wasser schwach gelblich gefärbte Nadeln, die sich beim Smp. 245° zersetzten.

4,915 mg Subst. gaben 9,03 mg  $\text{CO}_2$  und 1,92 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{S}$  (192,24) Ber. C 49,98 H 4,19% Gef. C 50,14 H 4,37%

5-(p-Acetaminophenyl)-2-chlor-thiodiazol-(1,3,4) (III). 1 g 5-(p-Acetaminophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1,3,4) wurde bei 50° in 40  $\text{cm}^3$  Phosphorsäure ( $d = 1,7$ )<sup>1)</sup> gelöst und die Lösung unter Kühlung ( $-15^\circ$ ) gerührt. Diese Lösung wurde innerhalb 10 Minuten mit einer gut gekühlten Lösung von 290 mg Natriumnitrit in 10  $\text{cm}^3$  Wasser unterschichtet, wobei sich das blutrot gefärbte Diazoniumsalz bildete. Nach weiterem halbstündigem Rühren wurde die sirupöse Diazoniumsalz-Lösung in kleinen Portionen bei  $-15^\circ$  in 100  $\text{cm}^3$  konz. HCl eingetragen, der 1 g frisch gefälltes Kupfer beigelegt war. Jeder Zusatz von Diazoniumsalz erzeugte starke  $\text{N}_2$ -Entwicklung. Nach dem Eintragen wurde noch 1 Stunde weitergerührt und dann noch kalt vom Kupfer abfiltriert; anschließend wurde mit Soda alkalisch gemacht, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde mit viel Alkohol ca. 10 Minuten gekocht und von Unlöslichem abgetrennt. Die alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle behandelt, der Alkohol im Vakuum abdestilliert und die erhaltenen, weissen Kristalle aus viel 20-proz. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 550 mg (51% d. Th.). Smp. 232–233° (unter Zersetzung).

5,800 mg Subst. gaben 10,00 mg  $\text{CO}_2$  und 1,53 mg  $\text{H}_2\text{O}$

4,130 mg Subst. gaben 0,602  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (21°, 741 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_3\text{ClS}$  Ber. C 47,34 H 3,18 N 16,56%  
(253,71) Gef. ,, 47,05 ,, 2,95 ,, 16,50%

5-(p-Acetaminophenyl)-thiodiazol-(1,3,4). Die Lösung von 1 g 5-(p-Acetaminophenyl)-2-amino-thiodiazol-(1,3,4) in 40  $\text{cm}^3$  Phosphorsäure ( $d = 1,7$ ) wurde auf  $-15^\circ$  abgekühlt, mit einer gekühlten Lösung von 290 mg Natriumnitrit in 10  $\text{cm}^3$  Wasser innerhalb 10 Minuten unterschichtet und die Diazoniumsalz-Lösung noch eine halbe Stunde weitergerührt. Das rote Diazoniumsalz wurde nun in kleinen Portionen in 70  $\text{cm}^3$  gekühlte 35-proz. unterphosphorige Säure eingetragen, 1 Stunde gerührt und 5 Stunden bei 0° aufbewahrt. Hierauf wurde mit Soda neutralisiert, wobei ein brauner Niederschlag ausfiel. Das so erhaltene 5-(p-Acetaminophenyl)-thiodiazol bildete nach 3maligem Behan-

1) Vgl. Diss. H. Ueberwasser, Basel 1940.

deln mit Tierkohle und Kristallisation aus Wasser schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Smp. 227°. Ausbeute 700 mg (75% d. Th.).

4,392 mg Subst. gaben 8,833 mg CO<sub>2</sub> und 1,588 mg H<sub>2</sub>O  
 3,515 mg Subst. gaben 0,607 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 740 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>S Ber. C 55,09 H 4,14 N 19,18%  
 (219,26) Gef. ,, 54,88 ,, 4,05 ,, 19,37%

5-(p-Acetaminophenyl)-2-amino-thiadiazol-(1, 3, 4). 1 g p-Acetaminobenzaldehyd-thiosemicarbazon wurde in 30 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert. Dazu fügte man eine Lösung von 3 g FeCl<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und erwärmte 1 Stunde auf dem Wasserbad bei 90°. Nach beendeter Reaktion wurde noch heiss vom Ungelösten abfiltriert und die erkaltete Lösung mit 2-n. NH<sub>3</sub> deutlich alkalisch gemacht, wobei ein dichter Niederschlag von Eisenhydroxyd ausfiel. Von diesem wurde abfiltriert, mit 2-n. HCl genau neutralisiert und im Vakuum stark eingengt. Nach Aufkochen mit Tierkohle und Filtrieren wurden ca. 50–80 mg Kristalle erhalten.

Der oben erhaltene Eisenhydroxyd-Niederschlag wurde mit kochendem Alkohol ausgezogen und der rötliche Alkoholauszug mit Tierkohle gekocht. Die von der Kohle befreite Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus viel Wasser oder wenig 20-proz. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 220–250 mg. Gesamtausbeute: 300 mg (34% d. Th.).

Durch nochmaliges Behandeln mit Tierkohle und mehrmaliges Umkristallisieren aus viel heissem Wasser erhielten wir schwach grau gefärbte Kristalle vom Smp. 252° (unter Zersetzung).

4,272 mg Subst. gaben 8,04 mg CO<sub>2</sub> und 1,86 mg H<sub>2</sub>O  
 1,952 mg Subst. gaben 0,417 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 741 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>S Ber. C 51,05 H 4,71 N 23,82%  
 (234,28) Gef. ,, 51,37 ,, 4,87 ,, 23,78%

Das Pikrat, erhalten aus heisser alkoholischer Lösung, lässt sich aus Wasser oder Alkohol (100 mg in ca. 2 l Lösungsmittel) nicht unzersetzt umkristallisieren. Zur Analyse wurde es 10mal mit heissem Alkohol ausgewaschen. Es zersetzte sich bei 260° unter schwacher Sublimation.

3,110 mg Subst. gaben 0,580 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 750 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>7</sub>S (463,38) Ber. N 21,16% Gef. N 21,22%

## 2-Aryl-thiazole aus 2-Phenyl-thiazol-5-carbonsäure.

2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäure. Zu 10 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fügte man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und mechanischem Rühren während 10 Minuten 2,5 g 2-Phenyl-thiazol-5-carbonsäure<sup>1)</sup>. Nun tropfte man innert 30 Sekunden eine vorgekühlte Mischung aus 4 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (d = 1,5) und 6 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure zu<sup>2)</sup>. Die Reaktionsmischung wurde noch 20 Sekunden weitergerührt und dann auf eine Mischung von 200 g fein zerstoßnem Eis und 85 cm<sup>3</sup> 20-proz. NaOH gegossen. Die isolierten Kristalle wurden aus verd. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 800 mg (25% d. Th.). Längeres Nitrieren oder Ändern der Temperatur lieferte keine besseren Ausbeuten. Die Säure kristallisierte in feinen, schwach gelblichen Nadeln. Smp. 219–220° unter Decarboxylierung.

4,294 mg Subst. gaben 7,57 mg CO<sub>2</sub> und 0,94 mg H<sub>2</sub>O  
 3,74 mg Subst. gaben 0,366 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 742 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 47,99 H 2,42 N 11,19%  
 (250,22) Gef. ,, 48,08 ,, 2,45 ,, 11,09%

<sup>1)</sup> H. Erlenmeyer, P. Buchmann & H. Schenkel, *Helv.* **27**, 1434 (1944).

<sup>2)</sup> Über ähnliche Nitrierungen siehe auch S. Friedmann, M. Sparks & R. Adams, *Am. Soc.* **59**, 2263 (1937); siehe auch Diss. C. Becker, Basel 1948.

Oxydativer Abbau: 500 mg 2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäure wurden mit einer Lösung von 5 g Kaliumdichromat in einer Mischung von 21 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 17 cm<sup>3</sup> Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurden 200 mg p-Nitrobenzoesäure vom Smp. 236° erhalten.

2-(p-Aminophenyl)-thiazol-5-carbonsäure (IV). 1 g 2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäure wurde in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und in Gegenwart von *Raney*-Nickel hydriert. Die nach Beendigung der Reduktion erhaltene, stark fluoreszierende alkoholische Lösung lieferte nach dem Eindampfen im Vakuum eine gelbe Substanz, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war. Zur Reinigung wurde sie daher bei 180° im Hochvakuum sublimiert; Smp. 216° (unter Decarboxylierung).

3,820 mg Subst. gaben 7,56 mg CO<sub>2</sub> und 1,33 mg H<sub>2</sub>O

2,486 mg Subst. gaben 0,271 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 745 mm)

C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 54,53	H 3,66	N 12,72%
(220,24)	Gef. ,, 54,00	,, 3,72	,, 12,36%

Benzoylderivat: Aus Alkohol schwach gelblich gefärbtes Produkt vom Smp. 237–238°.

4,769 mg Subst. gaben 10,98 mg CO<sub>2</sub> und 1,64 mg H<sub>2</sub>O

2,950 mg Subst. gaben 0,220 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 755 mm)

C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 62,95	H 3,73	N 8,64%
(324,34)	Gef. ,, 62,85	,, 3,85	,, 8,49%

2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäureäthylester. 2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäurechlorid vom Smp. 143–145°, hergestellt aus der Säure durch Behandeln mit Thionylchlorid, wurde 10 Minuten auf dem Wasserbad mit abs. Alkohol gekocht. Der so erhaltene Ester bildet nach Umkristallisieren aus Alkohol schwach gelbliche, verfilzte Nadeln vom Smp. 137°. Ausbeute 72% d. Th.

4,050 mg Subst. gaben 7,73 mg CO<sub>2</sub> und 1,39 mg H<sub>2</sub>O

3,166 mg Subst. gaben 0,278 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 737 mm)

C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 51,79	H 3,62	N 10,07%
(278,28)	Gef. ,, 52,08	,, 3,84	,, 9,80%

2-(p-Aminophenyl)-thiazol-5-carbonsäureäthylester (IVa). 500 mg 2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäureäthylester wurden in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol mit *Raney*-Nickel hydriert. Die alkoholische Lösung färbte sich dabei immer stärker gelb und zeigte starke grün-blaue Fluoreszenz. Das Lösungsmittel wurde nun im Vakuum zur Hälfte abgedampft, wobei der Ester auskristallisierte. Aus Alkohol erhält man zitronengelbe Nadeln vom Smp. 186–187°.

3,970 mg Subst. gaben 8,45 mg CO<sub>2</sub> und 1,70 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S (248,29)	Ber. C 58,05	H 4,87%	Gef. C 58,09	H 4,79%
--	--------------	---------	--------------	---------

Acetylderivat (siehe auch unten): Der 2-(p-Acetylaminophenyl)-thiazol-5-carbonsäureäthylester wurde durch 24stündiges Stehenlassen desamins mit Essigsäureanhydrid in wenig abs. Pyridin bei Zimmertemperatur und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhalten. Die Substanz bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol feine, schwach gelbliche Nadelchen, die bei 205° schmelzen und bei der Mischprobe mit dem folgenden, auf anderem Wege bereiteten Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigen.

2-(p-Acetaminophenyl)-thiazol-5-carbonsäureäthylester. 11 g p-Acetaminothiobenzamid<sup>1)</sup> und 14 g Formylchloroessigester wurden in 200 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol während 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei schied sich das dunkelrotbraun gefärbte Chlorhydrat des Kondensationsproduktes aus. Zur Aufarbeitung wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Sodalösung alkalisch gemacht und ausge-

<sup>1)</sup> *Mac Corquodale & B. Johnson, Rec. 51, 487 (1932).*

äthert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des Ätherrückstandes aus Alkohol erhielt man kleine, gelbliche Nadelchen vom Smp. 205–206°. Ausbeute 11 g (68% d. Th.).

5,550 mg Subst. gaben 11,800 mg CO<sub>2</sub> und 2,518 mg H<sub>2</sub>O

2,920 mg Subst. gaben 0,252 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 738 mm)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 57,97 H 4,86 N 9,64%  
(290,33) Gef. „ 58,02 „ 5,08 „ 9,66%

2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-diazoketon. Das aus 2 g 2-(p-Nitrophenyl)-thiazol-5-carbonsäure mittels Thionylchlorid erhaltene Säurechlorid wurde in 100 cm<sup>3</sup> abs. Benzol aufgenommen und portionenweise der bereitgestellten Diazomethanlösung zugesetzt. Das erhaltene Diazoketon ist eine gelbliche Substanz, die bei 166–168° schmilzt. Ausbeute 1,8 g (81% d. Th.).

2-(p-Nitrophenyl)-thiazolyl-(5)-chlormethylketon. Das rohe Diazoketon wurde bei Zimmertemperatur in viel Dioxan gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es zeigte sich bald N<sub>2</sub>-Entwicklung und starke HCl-Aufnahme. Nach 2stündiger Reaktion wurde durch Zufügen von viel Wasser das Chlormethylketon ausgefällt. Das gelbbraune Präparat zeigte den Smp. 170–175°. Durch Sublimation bei 140° und 0,1 mm und anschließende Kristallisation aus Alkohol oder Benzol-Petroläther stieg der Smp. auf 188–190°. Ausbeute 1,7 g (84% d. Th.).

4,023 mg Subst. gaben 6,922 mg CO<sub>2</sub> und 0,905 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClS (282,7) Ber. C 46,73 H 2,49% Gef. C 46,95 H 2,52%

#### Dithiazolyle-(5, 4′).

2-(p-Nitrophenyl)-dithiazolyl-(5, 4′). 1 g 2-(p-Nitrophenyl)-thiazolyl-(5)-chlormethylketon in 20 cm<sup>3</sup> abs. Benzol wurde zu 25 cm<sup>3</sup> einer 0,2-molaren ätherischen Thioformamid-Lösung gegeben und das Gemisch während einer Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Im Verlaufe einer weiteren Stunde wurde das Lösungsmittel langsam abdestilliert. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus viel Alkohol oder Benzol-Petroläther erhält man tiefgelbe, verfilzte Nadeln vom Smp. 229°. Ausbeute 400 mg (39,2% d. Th.).

4,044 mg Subst. gaben 7,386 mg CO<sub>2</sub> und 0,800 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (289,32) Ber. C 49,80 H 2,42% Gef. C 49,56 H 2,21%

2-(p-Aminophenyl)-dithiazolyl-(5, 4′) (V). 200 g 2-(p-Nitrophenyl)-dithiazolyl-5, 4′ wurden in viel Alkohol gelöst und mit Raney-Nickel hydriert. Nach kurzer Zeit war die Lösung fast völlig entfärbt und zeigte starke violette Fluoreszenz. Nach beendeter Reduktion wurde der Alkohol im Vakuum entfernt. Die so erhaltene Substanz kristallisiert aus sehr verdünntem Alkohol oder aus Benzol-Petroläther in schönen gelben Nadelchen vom Smp. 195°. Ausbeute 110 mg.

4,118 mg Subst. gaben 8,422 mg CO<sub>2</sub> und 1,400 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (259,34) Ber. C 55,59 H 3,49% Gef. C 55,81 H 3,80%

#### 2, 4-Disubstituierte Thiazole aus Halogenmethylketonen und Thioamiden.

2-(p-Tolyl)-4-methyl-thiazol (VI). 2,5 g p-Tolylsäure-thioamid und 2 g Chloraceton wurden in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol 2½ Stunden gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde zweimal destilliert: 1,6 g (51% d. Th.) einer leicht gelblichen Flüssigkeit vom Sdp. 156–158°/10 mm, die nach einiger Zeit kristallisierte. Durch dreimaliges Umkristallisieren — mit einigen Tropfen Alkohol bei Zimmertemperatur lösen und in Eis-Kochsalz kühlen — wurde ein weisses Produkt vom Smp. 37–38° erhalten.

4,496 mg Subst. gaben 11,52 mg CO<sub>2</sub> und 2,32 mg H<sub>2</sub>O

4,780 mg Subst. gaben 0,317 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 735 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS Ber. C 69,80 H 5,86 N 7,40%  
(189,26) Gef. „ 69,93 „ 5,78 „ 7,42%

Pikrat, aus Alkohol, Smp. 133°.

3,40 mg Subst. gaben 0,405 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 750 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S (418,37) Ber. N 13,39% Gef. N 13,60%

2-(p-Chlorphenyl)-4-methyl-thiazol (VII). 2,6 g p-Chlor-thiobenzamid, 2 g Chlor-aceton, 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, 2½ Stunden gekocht. Rohausbeute 1,4 g. Nach zweimaliger Sublimation (110–120°/11 mm) Smp. 69–70°.

4,014 mg Subst. gaben 8,46 mg CO<sub>2</sub> und 1,43 mg H<sub>2</sub>O  
 3,440 mg Subst. gaben 0,206 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 735 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NCIS Ber. C 57,28 H 3,85 N 6,68%  
 (209,69) Gef. „ 57,53 „ 3,99 „ 6,64%

Pikrat: Gelbe Nadelchen aus Alkohol, Smp. 142–143°.

2,905 mg Subst. gaben 0,338 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 736 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClS (438,80) Ber. N 12,77% Gef. N 12,98%

2-(p-Bromphenyl)-4-methyl-thiazol (VIII). 1,1 g p-Brom-thiobenzamid, 1 g Chloraceton, 40 cm<sup>3</sup> Alkohol, dreistündiges Kochen: 0,62 g (48% d. Th.) fast reine Substanz, die durch einmaliges Sublimieren bei 110–120°/12 mm gereinigt wurde; Smp. 78–79°.

4,544 mg Subst. gaben 7,89 mg CO<sub>2</sub> und 1,21 mg H<sub>2</sub>O  
 4,280 mg Subst. gaben 0,217 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 732 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NBrS Ber. C 47,26 H 3,17 N 5,51%  
 (254,15) Gef. „ 47,39 „ 2,98 „ 5,69%

Pikrat, aus Alkohol, Smp. 152,5–154°.

2,542 mg Subst. gaben 0,257 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 738 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>BrS (483,26) Ber. N 11,59% Gef. N 11,49%

2-Amino-4-p-tolyl-thiazol (IX). 1,1 g p-Chlor-*o*-bromacetophenon, 0,4 g Thioharnstoff, 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, dreistündiges Erhitzen. Beim Abkühlen kristallisiert das Monohydrobromid der Base.

Hydrobromid: Smp. 260° unter Verkohlung.

4,150 mg Subst. gaben 6,72 mg CO<sub>2</sub> und 1,54 mg H<sub>2</sub>O  
 2,78 mg Subst. gaben 0,253 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 741 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>BrS Ber. C 44,29 H 4,09 N 10,35%  
 (271,18) Gef. „ 44,20 „ 4,15 „ 10,20%

Freies Amin: aus Ligroin glänzende Schuppen, Smp. 136°.

4,546 mg Subst. gaben 10,48 mg CO<sub>2</sub> und 2,27 mg H<sub>2</sub>O  
 2,336 mg Subst. gaben 0,309 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 736 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 63,13 H 5,30 N 14,73%  
 (190,25) Gef. „ 62,90 „ 5,58 „ 14,68%

Pikrat: Nadeln aus Alkohol, Smp. 214°.

4,050 mg Subst. gaben 6,82 mg CO<sub>2</sub> und 1,12 mg H<sub>2</sub>O  
 2,05 mg Subst. gaben 0,302 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 743 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S Ber. C 45,82 H 3,12 N 16,70%  
 (419,36) Gef. „ 45,95 „ 3,09 „ 16,61%

Acetylderivat: dargestellt mit Essigsäureanhydrid, umkristallisiert aus Alkohol, sublimiert bei 240–250°/13 mm; Smp. 215°.

3,850 mg Subst. gaben 8,71 mg CO<sub>2</sub> und 1,82 mg H<sub>2</sub>O  
 2,995 mg Subst. gaben 0,316 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 743 mm)  
 C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S Ber. C 62,04 H 5,21 N 12,06%  
 (232,29) Gef. „ 61,73 „ 5,29 „ 11,93%

Pikrat des Acetylderivates: filzige Nadeln aus Alkohol, Smp. 182–183°.

3,005 mg Subst. gaben 0,406 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 743 mm)  
 C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>S (461,4) Ber. N 15,18% Gef. N 15,29%

2-Amino-4-(p-chlorphenyl)-thiazol (X). 4,7 g p-Chlor- $\omega$ -bromacetophenon und 2 g Thioharnstoff in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol erhitzt ergaben schon während der Kondensation Ausscheidung des kristallisierten Hydrobromids. Die in Freiheit gesetzte Base wurde durch Umkristallisieren aus Essigester in feinen Nadeln vom Smp. 167–168° rein erhalten.

4,489 mg Subst. gaben 8,41 mg CO<sub>2</sub> und 1,40 mg H<sub>2</sub>O  
 2,586 mg Subst. gaben 0,308 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 743 mm)  
 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>ClS Ber. C 51,31 H 3,35 N 13,30%  
 (210,68) Gef. ,, 51,12 ,, 3,49 ,, 13,29%

Pikrat: Aus Aceton Smp. 230–235° unter Zersetzung.

2,733 mg Subst. gaben 0,383 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 741 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>ClS (439,79) Ber. N 15,93% Gef. N 15,70%

Acetylderivat: Mit Essigsäureanhydrid hergestellt und aus Essigester umkristallisiert; Smp. 254–255°.

2,970 mg Subst. gaben 5,72 mg CO<sub>2</sub> und 0,94 mg H<sub>2</sub>O  
 3,084 mg Subst. gaben 0,308 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 741 mm)  
 C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>ClS Ber. C 52,28 H 3,59 N 11,09%  
 (252,72) Gef. ,, 52,54 ,, 3,49 ,, 11,27%

2-Amino-4-(p-bromphenyl)-thiazol (XI). Auch während der Kondensation (2 Stunden) von 2,8 g p-Brom-bromacetophenon und 0,9 g Thioharnstoff in Alkohol kristallisierte das Hydrobromid aus, woraus die Base gewonnen werden konnte. Nach Umkristallisieren aus Alkohol hatte sie den Smp. 182–183°; Ausbeute 67% d. Th.

4,117 mg Subst. gaben 6,39 mg CO<sub>2</sub> und 1,08 mg H<sub>2</sub>O  
 3,060 mg Subst. gaben 0,292 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 750 mm)  
 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>BrS Ber. C 42,37 H 2,77 N 10,98%  
 (255,14) Gef. ,, 42,36 ,, 2,97 ,, 10,75%

Pikrat: Aus Alkohol, Smp. ca. 232° unter Zersetzung.

2,670 mg Subst. gaben 0,336 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 751 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>BrS (484,24) Ber. N 14,46% Gef. N 14,24%

Acetyl-Derivat: Smp. 273–274°, aus Essigester-Alkohol.

3,761 mg Subst. gaben 6,12 mg CO<sub>2</sub> und 1,07 mg H<sub>2</sub>O  
 3,901 mg Subst. gaben 0,325 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 741 mm)  
 C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>BrS Ber. C 44,46 H 3,05 N 9,43%  
 (297,17) Gef. ,, 44,41 ,, 3,18 ,, 9,32%

2-(p-Tolyl)-4-phenyl-thiazol (XII). 2,2 g p-Tolylsäure-thioamid, 3,0 g  $\omega$ -Bromacetophenon, 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, 3stündiges Kochen. Beim Abkühlen kristallisierte die freie Base aus. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol weissglänzende Schuppen vom Smp. 129°. Ausbeute 1,9 g (54% d. Th.).

4,796 mg Subst. gaben 13,39 mg CO<sub>2</sub> und 2,23 mg H<sub>2</sub>O  
 4,46 mg Subst. gaben 0,217 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 743 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NS Ber. C 76,46 H 5,21 N 5,57%  
 (251,33) Gef. ,, 76,21 ,, 5,20 ,, 5,52%

2-(p-Chlorphenyl)-4-phenyl-thiazol (XIII). 2,6 g p-Chlor-thiobenzamid, 3 g  $\omega$ -Bromacetophenon, 60 cm<sup>3</sup> Alkohol, 2½stündiges Erhitzen. Die Base kristallisiert direkt

aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol leicht bräunlich glänzende Schuppen vom Smp. 104–105°. Ausbeute 1,95 g (47% d. Th.).

4,410 mg Subst. gaben 10,69 mg CO<sub>2</sub> und 1,50 mg H<sub>2</sub>O  
 4,749 mg Subst. gaben 0,224 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 737 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>NCIS Ber. C 66,29 H 3,71 N 5,15%  
 (271,76) Gef. ,, 66,16 ,, 3,80 ,, 5,24%

2-(p-Bromphenyl)-4-phenyl-thiazol (XIV). 1,1 g p-Brom-thiobenzamid, 1,1 g ω-Bromacetophenon, 60 cm<sup>3</sup> Alkohol, 2 Stunden Erhitzen: 0,6 g (41% d. Th.) weisse Kristalle. Aus Alkohol Smp. 106–107°.

4,532 mg Subst. gaben 9,46 mg CO<sub>2</sub> und 1,29 mg H<sub>2</sub>O  
 5,892 mg Subst. gaben 0,241 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 740 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>NBrS Ber. C 56,97 H 3,29 N 4,43%  
 (316,31) Gef. ,, 56,97 ,, 3,19 ,, 4,59%

2-Phenyl-4-(p-tolyl)-thiazol (XV). 0,71 g p-Methyl-ω-bromacetophenon, 0,5 g Thiobenzamid, 40 cm<sup>3</sup> Alkohol, 2½ Stunden gekocht. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol 0,33 g (51,5% d. Th.) weisse Nadeln vom Smp. 114–115,5°.

4,390 mg Subst. gaben 12,32 mg CO<sub>2</sub> und 2,09 mg H<sub>2</sub>O  
 2,31 mg Subst. gaben 0,119 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 733 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NS Ber. C 76,46 H 5,21 N 5,57%  
 (251,33) Gef. ,, 76,58 ,, 5,33 ,, 5,67%

2-Phenyl-4-(p-chlorphenyl)-thiazol (XVI). 0,8 g p-Chlor-ω-bromacetophenon, 0,5 g Thiobenzamid, 40 cm<sup>3</sup> Alkohol, 2½ständiges Kochen. Die Verbindung kristallisierte beim Abkühlen aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol flache, weisse Nadeln vom Smp. 133–134°. Ausbeute 0,59 g (53% d. Th.).

3,757 mg Subst. gaben 9,09 mg CO<sub>2</sub> und 1,21 mg H<sub>2</sub>O  
 5,316 mg Subst. gaben 0,226 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 746 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>NCIS Ber. C 66,29 H 3,71 N 5,15%  
 (271,75) Gef. ,, 66,04 ,, 3,60 ,, 4,85%

2-Phenyl-4-(p-bromphenyl)-thiazol (XVII). 0,56 g p-Brom-ω-bromacetophenon, 0,3 g Thiobenzamid, 30 cm<sup>3</sup> Alkohol, 2½ Stunden kondensiert. Aus Alkohol 0,31 g (49% d. Th.) Blättchen vom Smp. 130–131°.

3,945 mg Subst. gaben 8,26 mg CO<sub>2</sub> und 1,06 mg H<sub>2</sub>O  
 4,335 mg Subst. gaben 0,176 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 742 mm)  
 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>NBrS Ber. C 56,97 H 3,29 N 4,43%  
 (316,21) Gef. ,, 57,15 ,, 3,07 ,, 4,59%

2,4-Di-(p-tolyl)-thiazol (XVIII). 0,71 g p-Methyl-ω-bromacetophenon, 0,5 g p-Tolylsäure-thioamid, 40 cm<sup>3</sup> Alkohol, 2½ständiges Erhitzen. Der in der Kälte auskristallisierende Körper schmolz nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 138–139°. Weisse Nadeln, Ausbeute 0,34 g (51,5% d. Th.).

3,947 mg Subst. gaben 11,15 mg CO<sub>2</sub> und 2,07 mg H<sub>2</sub>O  
 4,028 mg Subst. gaben 0,199 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 737 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NS Ber. C 76,94 H 5,70 N 5,28%  
 (265,36) Gef. ,, 77,07 ,, 5,87 ,, 5,51%

2-(p-Tolyl)-4-(p-chlorphenyl)-thiazol (XIX). 0,8 g p-Chlor-ω-bromacetophenon, 0,6 g p-Tolylsäure-thioamid, 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, 2stündige Kondensation. Aus Aceton Blättchen vom Smp. 170–171°. Ausbeute 0,49 g (51,5% d. Th.).

4,304 mg Subst. gaben 10,59 mg CO<sub>2</sub> und 1,60 mg H<sub>2</sub>O  
 5,714 mg Subst. gaben 0,260 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 738 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NCIS Ber. C 67,24 H 4,23 N 4,90%  
 (285,78) Gef. ,, 67,14 ,, 4,16 ,, 5,10%

2-(p-Chlorphenyl)-4-(p-tolyl)-thiazol (XX). 0,71 g p-Methyl- $\omega$ -bromacetophenon, 0,6 g p-Chlorthiobenzamid, 40 cm<sup>3</sup> Alkohol. Schon während der Kondensation (2 Stunden) Kristallabscheidung. Aus Alkohol 0,35 g (46% d. Th.) seifige Schuppen vom Smp. 170–171°.

4,271 mg Subst. gaben 10,54 mg CO<sub>2</sub> und 1,55 mg H<sub>2</sub>O

4,500 mg Subst. gaben 0,202 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 738 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NCIS Ber. C 67,24 H 4,23 N 4,90%  
(285,78) Gef. ,, 67,36 ,, 4,06 ,, 4,99%

2-(p-Tolyl)-4-(p-bromphenyl)-thiazol (XXI). 0,56 g p-Brom- $\omega$ -bromacetophenon, 0,35 g p-Tolylsäure-thioamid, 40 cm<sup>3</sup> Alkohol. Aus Essigester und Alkohol umkristallisiert, 0,32 g (48,5% d. Th.) weisse Blättchen vom Smp. 181–182°.

4,143 mg Subst. gaben 8,84 mg CO<sub>2</sub> und 1,42 mg H<sub>2</sub>O

5,325 mg Subst. gaben 0,185 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 750 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NBrS Ber. C 58,19 H 3,66 N 4,24%  
(350,24) Gef. ,, 58,24 ,, 3,84 ,, 3,92%

2-(p-Bromphenyl)-4-(p-tolyl)-thiazol (XXII). 0,71 g p-Methyl- $\omega$ -bromacetophenon, 0,75 g p-Brom-thiobenzamid, 40 cm<sup>3</sup> Alkohol, 2stündiges Kochen. Körper fiel schon beim Zusammengeben aus. Aus Aceton 0,5 g (45,5% d. Th.) leicht grünlich glänzende Schuppen; Smp. 185–187°.

4,023 mg Subst. gaben 8,54 mg CO<sub>2</sub> und 1,37 mg H<sub>2</sub>O

5,651 mg Subst. gaben 0,218 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 742 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NBrS Ber. C 58,19 H 3,66 N 4,24%  
(350,24) Gef. ,, 57,94 ,, 3,81 ,, 4,33%

2,4-Di-(p-chlorphenyl)-thiazol (XXIII) kristallisierte schon zu Beginn der 2½stündigen Kondensation von 0,8 g p-Chlor- $\omega$ -bromacetophenon und 0,7 g p-Chlorthiobenzamid in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol aus. Aus Essigester-Alkohol 0,54 g (Ausbeute 54%) dünne Blättchen; Smp. 145°.

4,708 mg Subst. gaben 10,16 mg CO<sub>2</sub> und 1,26 mg H<sub>2</sub>O

6,151 mg Subst. gaben 0,244 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 736 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NCIS Ber. C 58,83 H 2,96 N 4,57%  
(306,20) Gef. ,, 58,89 ,, 3,00 ,, 4,43%

2-(p-Chlorphenyl)-4-(p-bromphenyl)-thiazol (XXIV). 0,56 g p-Brom- $\omega$ -bromacetophenon, 0,36 g p-Chlor-thiobenzamid, 45 cm<sup>3</sup> Alkohol. Nach Umkristallisieren aus Essigester-Alkohol 0,35 g (50% d. Th.) Substanz vom Smp. 155–156°.

4,452 mg Subst. gaben 8,42 mg CO<sub>2</sub> und 1,11 mg H<sub>2</sub>O

5,002 mg Subst. gaben 0,165 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 743 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NClBrS Ber. C 51,37 H 2,59 N 3,99%  
(350,66) Gef. ,, 51,60 ,, 2,79 ,, 3,69%

2-(p-Bromphenyl)-4-(p-chlorphenyl)-thiazol (XXV). 0,8 g p-Chlor- $\omega$ -bromacetophenon, 0,8 g p-Brom-thiobenzamid, 2½stündige Kondensation in Alkohol. Aus Essigester-Alkohol 0,64 g (55% d. Th.) reine Base vom Smp. 158–159°.

4,387 mg Subst. gaben 8,28 mg CO<sub>2</sub> und 0,98 mg H<sub>2</sub>O

4,537 mg Subst. gaben 0,161 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 751 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NClBrS Ber. C 51,37 H 2,59 N 3,99%  
(350,66) Gef. ,, 51,50 ,, 2,52 ,, 4,05%

2,4-Di-(p-bromphenyl)-thiazol (XXVI). Aus 0,56 g p-Brom- $\omega$ -bromacetophenon und 0,45 g p-Brom-thiobenzamid wurden 0,41 g (52% d. Th.) reine Verbindung gewonnen; Smp. 179–180°.

4,768 mg Subst. gaben 7,96 mg CO<sub>2</sub> und 0,87 mg H<sub>2</sub>O

4,119 mg Subst. gaben 0,135 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 746 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NBr<sub>2</sub>S Ber. C 45,51 H 2,30 N 3,55%  
(395,12) Gef. ,, 45,56 ,, 2,04 ,, 3,69%

Die Mikroanalysen verdanken wir z.T. dem mikroanalytischen Laboratorium der *Ciba Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel), z.T. dem mikroanalytischen Laboratorium der Chemischen Anstalt (E. Thommen, V. Grieder).

### Zusammenfassung.

Es wird über die Synthesen einiger Phenyl-azol-Derivate berichtet, von denen auf Grund der Struktur eine tuberkulostatische Aktivität zu erwarten war.

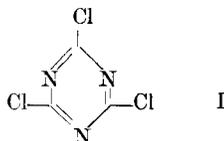
Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

## 179. Synthesen mit Cyanursäurechlorid

von R. Hirt, H. Nidecker und R. Berchtold.

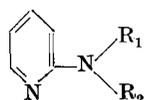
(17. VI. 50.)

Cyanursäurechlorid (2,4,6-Trichlor-triazin-(1,3,5); I) wird heute in grossem Masstab gewonnen und hauptsächlich zur Herstellung von Farbstoffen verwendet. Diese sind ausschliesslich Derivate des Triaminotriazins. Mono- und disubstituierte Triazine sind bisher noch wenige bekannt.

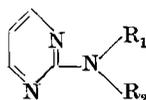


*Diels*<sup>1)</sup> beschrieb die Herstellung von Aminotriazin durch Reduktion von Dichlor-aminotriazin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphonium-jodid mit sehr geringer Ausbeute. Im Schweizer Patent 252530 wird die Herstellung von Diaminotriazinen durch Reduktion von Chlor-diaminotriazinen mit Palladium und Wasserstoff beschrieben.

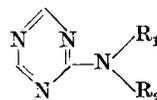
Im Hinblick auf die Verwendung von Pyridin- und Pyrimidin-Derivaten als Antihistamin-Verbindungen haben wir eine Reihe von Triazinabkömmlingen hergestellt in der Annahme, dass



Aminopyridin



Aminopyrimidin



Aminotriazin

II

als Grundkörper ähnlich wirkende Derivate ergeben könnten.

<sup>1)</sup> *Diels*, B. **32**, 696 (1899).