

**287. J. P. Wibaut: Bemerkung zur Abhandlung von Eiji Ochiai und Fujio Nagasawa: „Zur Kenntnis der Substitution des Thiazols“<sup>\*)</sup>.**

[Aus d. Laborat. voor Organ. Scheikunde d. Universität Amsterdam.]

(Eingegangen am 12. August 1939.)

Zu den Ausführungen von Ochiai und Nagasawa über die Analogie bei der Substitution von Thiazol und Pyridin erscheint es angebracht, auf schon vor einigen Jahren veröffentlichte Arbeiten hinzuweisen, welche von den genannten Autoren nicht erwähnt werden.

Ausgehend von der Überlegung, daß Pyridin und Thiazol hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften weitgehende Analogie zeigen, worauf Hantzsch<sup>1)</sup> vor längerer Zeit aufmerksam gemacht hat, haben Wibaut und Jansen<sup>2)</sup> die Bromierung des Thiazols untersucht. Dabei wurde gefunden, daß Thiazol und Pyridin sich in bezug auf diese Reaktion ähnlich verhalten. Bei der Bromierung des Thiazols in der Gasphase bei 250° oder bei 400° wird 2-Brom-thiazol gebildet, ebenso wie bei der Bromierung von gasförmigem Pyridin bei 500° 2-Brom-pyridin entsteht<sup>3)</sup>.

Bei der Bromierung des Benzthiazols in der Gasphase bei 450° bildet sich 2-Brom-benzthiazol<sup>4)</sup>, vollkommen entsprechend der Bildung von 2-Brom-chinolin<sup>4)</sup> bei der Bromierung von Chinolin in der Gasphase bei 450—500°. Das analoge Verhalten des Pyridinringes und des Thiazolringes bei einer Substitutionsreaktion — in unserem Falle Bromierung bei hoher Temperatur — ist in unseren Veröffentlichungen ausdrücklich hervorgehoben worden.

Ein Unterschied bei der Bromierung des Pyridins und des Chinolins einerseits und des Thiazols andererseits besteht darin, daß wir bei der Bromierung des Thiazols sowohl bei 250° als bei 400° 2-Brom-thiazol als einziges Monobromderivat erhalten haben, während bei Pyridin und Chinolin der Verlauf der Substitution von der Reaktionstemperatur abhängt (bei 500° Substitution in 2-Stellung; bei 300° Substitution in 3-Stellung). Der Einfluß der Temperatur soll im Falle des Thiazols noch genauer untersucht werden.

Wir haben damals schon erwähnt, daß bei der Einwirkung von Brom auf Thiazol in Chloroform-Lösung keine Substitution stattfindet; ähnliche Beobachtungen erwähnen Ochiai und Nagasawa für das 4-Methyl-thiazol.

Die Behauptung von Ochiai und Nagasawa, daß Thiazol-Derivate nicht halogeniert werden können, wenn die C<sub>2</sub>-Stellung nicht besetzt ist, stimmt mit den Tatsachen nicht überein. Gerade die C<sub>2</sub>-Stellung wird bei der Bromierung substituiert; allerdings ist dafür hohe Temperatur erforderlich, da bei niedriger Temperatur Additionsprodukte entstehen, welche die Eigenschaften von Perbromiden zeigen, genau so wie dies bei Pyridin der Fall ist.

Wenn Ochiai und Nagasawa auf Grund verschiedener von ihnen untersuchter Reaktionen auf die Analogie bei der Substitution von Thiazol- und von Pyridin-Derivaten hinweisen, so ist dazu zu bemerken, daß von uns zuerst eine Substitutionsreaktion beschrieben worden ist, woraus diese Analogie deutlich hervorgeht, und zwar in den einfachsten Fällen, nämlich beim unsubstituierten Thiazol und Benzthiazol.

\*) Eiji Ochiai u. Fujio Nagasawa, B. **72**, 1470 [1939].

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, A. **250**, 258 [1889].

<sup>2)</sup> J. P. Wibaut u. H. E. Jansen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **53**, 77 [1934].

<sup>3)</sup> H. J. den Hertog u. J. P. Wibaut, Rec. trav. chim. Pays-Bas **51** 381, 940 [1932].

<sup>4)</sup> H. E. Jansen u. J. P. Wibaut, Rec. trav. chim. Pays-Bas **56**, 699 [1937].