

wird sofort durch eine Fritte abgesaugt, das Rohprodukt 2 mal mit Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Der entstandene *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff läßt sich aus Wasser oder Methanol umkristallisieren. Ausb. 6.5 g (50.5% d.Th.). Schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 79.2°.

$C_4H_7O_2N_3$ (129.1) Ber. C 37.20 H 5.39 N 32.53 Gef. C 37.19 H 5.44 N 32.52

Überführung von *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff in Vinyl Diazomethan und Pyrazol (IV): Das Vinyl Diazomethan wird aus einer Lösung von 20 g II in 60 ccm Äther, die man zu 20 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser unter Kühlung und Rühren langsam zutropfen läßt, in Freiheit gesetzt. Dann wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und der durch das gelöste Vinyl Diazomethan rot bis rotorange gefärbte Äther abgetrennt. Im Verlauf von 36 Stdn. entfärbt sich die Lösung und wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. an Pyrazol 2.1 g (18.6% d.Th.), bez. auf *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff. Sdp.₇₆₀ 186–188°; Schmp. 70°. Pikrat: Schmp. 160°.

238. Hans Beyer und Harald Drews: Über Thiazole, XXIII. Mitteil.*): Über die Nitrosierung von 2-Amino-thiazolen und 3-Methyl-thiazolon-(2)-imiden

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald]

(Eingegangen am 6. August 1954)

Bei Diazotierungsversuchen von 2-Amino-4-phenyl- und 2-Amino-4-methyl-thiazol entstehen vorwiegend 5-Nitroso-Derivate, die sich entweder mit Schwefliger Säure als Additionsverbindungen oder nach der Reduktion zu 5-Amino-Derivaten als 5-Benzal-amino-Verbindungen abfangen lassen.

Die am Ringstickstoff methylierten Thiazolon-(2)-imide reagieren mit Salpetriger Säure zu Nitrosaminen, die zu Thiazolon-(2)-hydrazonen reduzierbar sind. Aus diesen erhält man durch Kondensation mit Benzaldehyd die betreffenden Azine.

Zunächst sollte untersucht werden, ob die von uns in früheren Mitteil.¹⁾ beschriebenen Thiazolyl-(2)-hydrazine auch direkt durch Diazotierung von 2-Amino-thiazolen und anschließende Reduktion darstellbar sind.

Die ersten in dieser Richtung unternommenen Versuche, das 2-Amino-4-phenyl-thiazol in absolut alkoholischer Lösung mit Isoamylnitrit oder in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit zu diazotieren und das möglicherweise gebildete Diazoniumsalz mit Zink und Eisessig zu reduzieren, führten zu keinem kristallisierten Produkt. Das gleiche negative Ergebnis hatten M. Wolmann²⁾ und E. Näf³⁾ bei ähnlichen Versuchen, Thiazolyl-(2)-hydrazine auf diesem Wege zu gewinnen, beobachtet.

Es gelang uns, aus der Reduktionslösung auf Zugabe von Benzaldehyd eine kristallisierte Benzalverbindung I vom Schmp. 181° zu isolieren, die zwar die gleiche Summenformel wie das früher von uns hergestellte Benzaldehyd-

*) XXII. Mitteil.: H. Beyer, W. Lässig u. U. Schultz, Chem. Ber. 87, 1401 [1954]; vergl. H. Drews, Dissertat. Greifswald, 1953.

¹⁾ H. Beyer, H. Höhn u. W. Lässig, Chem. Ber. 85, 1122 [1952]; H. Beyer, W. Lässig u. G. Ruhlig, Chem. Ber. 86, 764 [1953]; H. Beyer, W. Lässig, E. Bulka u. D. Behrens, Chem. Ber. 87, 1392 [1954].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 259, 283 [1890].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 265, 118 [1891].

[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon⁴⁾ vom Schmp. 189⁰ aufweist, jedoch auf Grund der Erniedrigung des Mischschmelzpunkts eine isomere Verbindung darstellt.

Der Konstitutionsbeweis für I konnte durch Benzoylierung geführt werden. Die hierbei gewonnene Benzoylverbindung vom Schmp. 198⁰ erwies sich als identisch mit dem von A. H. Cook, J. D. Downer und I. Heilbron⁵⁾ auf anderem Wege dargestellten 2-Benzoylamino-4-phenyl-5-benzalamino-thiazol (II). Damit war zugleich der Beweis erbracht, daß das 2-Amino-4-phenyl-thiazol durch Salpetrige Säure vornehmlich in 5-Stellung nitrosiert wird. Durch nachfolgende Reduktion entsteht intermediär das 2,5-Diamino-4-phenyl-thiazol, das sich mit Benzaldehyd als 2-Amino-4-phenyl-5-benzalamino-thiazol (I) abfangen läßt. Letzteres geht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in II über.

Andererseits konnten wir die bei der Umsetzung von 2-Amino-4-phenyl-thiazol mit Salpetriger Säure primär auftretende 5-Nitroso-Verbindung durch Zugabe von konz. Natriumhydrogensulfidlösung bzw. gesättigter, wäßriger Schwefeldioxydlösung⁶⁾ als kristallisierte Additionsverbindung von der Zusammensetzung $C_9H_9O_4N_3S_2$ fassen. In analoger Weise wurde aus 2-Amino-4-methyl-thiazol mit Salpetriger Säure auf Zugabe von konz. Natriumhydrogensulfidlösung eine Additionsverbindung $C_4H_7O_4N_3S_2$ erhalten, die bereits in der XX. Mitteil.⁷⁾ beschrieben wurde. Ferner sei in diesem Zusammenhang auf die Darstellung des Benzaldehyd-[4-methyl-5-nitroso-thiazolyl-(2)]-hydrazons⁸⁾ verwiesen.

Über die Konstitution der beiden obigen Additionsverbindungen lassen sich noch keine endgültigen Aussagen machen. In der Literatur⁶⁾ ist beschrieben, daß 2-Amino-thiazole beim Erhitzen mit wäßr. Natriumhydrogensulfidlösung eine Addition von Hydrogensulfid in der 2,3-Stellung erfahren sollen, so daß die Sulfogruppe am C-Atom 2 des Thiazolrings haftet. Da unsere Verbindungen bereits beim Kochen mit Wasser zersetzt werden, möchten wir – vorbehaltlich weiterer Untersuchungen – eher annehmen, daß die Schweflige Säure an der 5-Nitroso-Gruppe unter Bildung von III bzw. einer Betainstruktur IIIa addiert wird, worauf besonders die hohen Schmelzpunkte dieser Additionsverbindungen hindeuten.

Auf Grund dieser neuartigen Ergebnisse haben wir uns weiterhin mit dem Verhalten der an der Aminogruppe bzw. am Ringstickstoff methylierten Thiazolderivate gegenüber Salpetriger Säure beschäftigt. Während 2-Methylamino-4-phenyl-thiazol in Analogie zum 2-Amino-4-phenyl-thiazol offenbar ebenfalls in 5-Stellung nitrosiert und nach Reduktion und Umsetzung mit Benzaldehyd in 2-Methylamino-4-phenyl-5-benzalamino-thiazol (Ia) übergeht, liefern die am Ringstickstoff methylierten 4-Phenyl- bzw. 4-Methyl-thiazolon-(2)-imide mit Salpetriger Säure echte Nitrosamine IV bzw. IVa, die sich mit Zink in essigsaurer Lösung zu den entsprechenden Thiazolon-(2)-hydrazonen reduzieren lassen. Letztere wurden nicht in Substanz, sondern auf Zugabe

⁴⁾ H. Beyer, H. Höhn u. W. Lässig, Chem. Ber. 85, 1128 [1952].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1948, 1262.

⁶⁾ H. Brintzinger und Mitarbb., Die Chemie 56, 233 [1943].

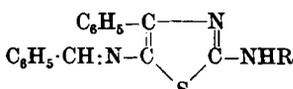
⁷⁾ H. Beyer, W. Lässig u. E. Bulka, Chem. Ber. 87, 1385 [1954].

⁸⁾ E. E. Gilbert u. E. P. Jones, Ind. Engng. Chem. 45, 2053 [1953].

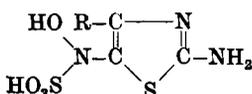
von Benzaldehyd oder Acetophenon in Form der kristallisierten Azine V bzw. Va oder Vb gefaßt. Der Konstitutionsbeweis für V bzw. Va konnte durch Kondensation von Benzaldehyd-N⁴-methyl-thiosemicarbazon mit ω -Chloracetophenon bzw. Chloraceton erbracht werden. Versuche, aus V bzw. Va durch saure Verseifung die betreffenden Thiazolon-(2)-hydrazone darzustellen, waren erfolglos; die Ausgangsstoffe wurden unverändert zurückerhalten.

Die bei der Umsetzung von 2-Amino-4-phenyl- bzw. 2-Amino-4-methylthiazol beobachtete Nitrosierung in 5-Stellung des Thiazolkerns stellt ein überraschendes Ergebnis dar, weil bisher in der Literatur keine Beispiele beschrieben sind, wonach 2-Amino-thiazole bei freier Aminogruppe in 5-Stellung substituiert werden. Allein in einer Arbeit von R. v. Walther und H. Roch⁹⁾ wird berichtet, daß 2-*p*-Tolyl-amino-4-phenyl-thiazol mit Salpetriger Säure das entsprechende 5-Nitroso-Derivat bildet. Zur Deutung dieser auffälligen C-Nitrosierung in 5-Stellung des Thiazolrings möchten wir die von A. Pullman und I. Metzger¹⁰⁾ ausgeführten Berechnungen der Elektronenverteilung im Thiazolring heranziehen, wonach dem C-Atom 5 die größte Elektronendichte und damit besondere Reaktionsfähigkeit zukommt.

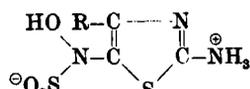
Aus den Arbeiten von A. Hantzsch und G. Popp¹¹⁾ sowie von P. Schatzmann¹²⁾ geht andererseits hervor, daß die genannten 2-Amino-thiazole z. Tl. auch diazotiert werden. Die Autoren erhielten beim Verkochen einer „Diazoniumsalzlösung“ des 2-Amino-4-phenyl-thiazols mit Alkohol das 4-Phenylthiazol. Desgleichen beschreiben K. Ganapathi und A. Venkataraman¹³⁾ die Umsetzung von diazotiertem 2-Amino-4-methyl-thiazol nach Sandmeyer zum 2-Chlor-4-methyl-thiazol. Im Gegensatz zu der Bildung von III, bei



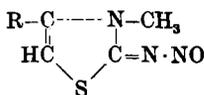
I: R = H
Ia: R = CH₃
II: R = COC₆H₅



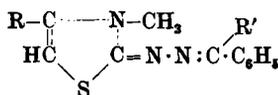
III: R = C₆H₅ bzw. CH₃



IIIa: R = C₆H₅ bzw. CH₃



IV: R = C₆H₅
IVa: R = CH₃



V: R = C₆H₅, R' = H
Va: R = CH₃, R' = H
Vb: R = R' = CH₃

der Ausbeuten bis zu 80% erzielt werden, verlaufen diese aus einer Diazoniumstruktur sich ableitenden Reaktionen jedoch mit minimalen Ausbeuten. Von den beiden Reaktionswegen, nach denen die 2-Amino-5-H-thiazole analog

⁹⁾ J. prakt. Chem. 87, 27 [1913].

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. France 1948, 1021.

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 250, 274, 279 [1889]; Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2582 [1888].

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. 261, 9 [1891].

¹³⁾ Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 22, 362 [1945]; vergl. auch J. McLean u. G. D. Muir, J. chem. Soc. [London] 1942, 383.

einer tautomeren Verbindung mit Nitrit zu reagieren vermögen, wird offensichtlich die 5-Nitrosierung bevorzugt. Es zeigt sich weiterhin, daß je nach den Substituenten des Thiazolkerns sowie in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration des Mediums die 5-Nitroso-Verbindung und das Diazoniumsalz in einem bestimmten Mengenverhältnis gebildet werden. Ob letzteres unter den Bedingungen der vorstehenden Reaktion durch Umlagerung zugunsten der einen oder anderen Struktur verändert wird, konnte bisher noch nicht ermittelt werden.

Beschreibung der Versuche

2-Amino-4-phenyl-5-benzalamino-thiazol (I): a) 13 g 2-Amino-4-phenylthiazol-hydrobromid ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 60 ccm absol. Alkohol suspendiert und bei 0° unter Rühren mit 7.4 g Isoamylnitrit ($\frac{1}{20}$ Mol) versetzt. Zu der nach etwa 2 Stdn. entstandenen klaren, hellroten Lösung gibt man unter weiterem Kühlen 9–10 g Zinkstaub und tropft allmählich 100 ccm Eisessig hinzu. Nach beendeter Reduktion wird vom überschüss. Zinkstaub und teilweise auskristallisierten Zinkacetat getrennt und das Filtrat mit 5.2 g frisch destilliertem Benzaldehyd ($\frac{1}{20}$ Mol) versetzt. Nach 1–2 Tagen scheiden sich aus der tiefroten Lösung Kristalle ab, die in heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gelöst werden und in der Kälte als feine gelbe Blättchen wieder ausfallen. Aus Methanol erhält man gelbe Nadeln, Schmp. 181°. Ausb. 2.8 g (20% d.Th.).

b) 13 g 2-Amino-4-phenylthiazol-hydrobromid ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 200 ccm 3*n*HCl suspendiert und bei 0° unter Rühren mit 10 ccm 5*n*NaNO₂ versetzt. Das hierbei in gelben Nadeln ausfallende Nitrosierungsprodukt wird rasch abgesaugt, mit etwa 30 ccm 2*n*HCl gewaschen und in ein Gemisch von 80 ccm Eisessig und 50 ccm Alkohol eingetragen und wie unter a) mit Zinkstaub reduziert. Auf Zugabe von Benzaldehyd wurde die gleiche Substanz vom Schmp. 181° isoliert. Ausb. 2.1 g (15% d.Th.).

C₁₆H₁₃N₃S (279.4) Ber. C 68.79 H 4.69 N 15.04 S 11.48

Gef. C 68.86 H 4.70 N 15.30 S 11.43

Monoacetylverbindung: 1 g I wird mit 3 ccm Acetanhydrid erhitzt. In der Kälte fällt das Acetat der Monoacetylverbindung in feinen gelben Nadeln aus. Schmp. 205° (Zers.).

C₁₈H₁₅ON₃S·C₂H₄O₂ (381.4) Ber. C 62.98 H 5.02 N 11.02 S 8.41

Gef. C 63.03 H 5.05 N 11.06 S 8.34

2-Benzoylamino-4-phenyl-5-benzalamino-thiazol (II): 1.4 g 2-Amino-4-phenyl-5-benzalamino-thiazol ($\frac{1}{200}$ Mol) werden in 6 ccm Pyridin gelöst, mit 0.7 g Benzoylchlorid ($\frac{1}{200}$ Mol) versetzt und einige Min. gelinde erwärmt. Die erkaltete Lösung wird mit Wasser verdünnt, wobei ein kristalliner Niederschlag ausfällt, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol derbe, intensiv gelbe Prismen liefert, Schmp. 198° (A. H. Cook und Mitarbb.⁵): 197–198°).

C₂₂H₁₇ON₃S (383.5) Ber. N 10.96 Gef. N 11.25

Sulfitadditionsverbindung des 2-Amino-4-phenyl-5-nitroso-thiazols (III, R = C₆H₅): 13 g 2-Amino-4-phenylthiazol-hydrobromid ($\frac{1}{20}$ Mol) werden heiß in 250 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt und rasch auf 0° abgekühlt. Unter lebhaftem Rühren läßt man innerhalb von 2 Stdn. 10 ccm 5*n*NaNO₂ hinzufießen.

a) Die Reaktionslösung wird zur Abtrennung dunkler amorpher Niederschläge filtriert und dann langsam in 150 ccm einer frisch bereiteten konz. Natriumhydrogensulfitlösung gegossen und nach etwa 15 Min. mit 80 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach etwa 3–4 Stdn. scheiden sich gelbliche stäbchenförmige Kristalle ab. Die Substanz läßt sich durch Lösen in verd. Ammoniak und Wiederansäuern mit Salzsäure reinigen.

b) Die filtrierte Lösung wird in 400 ccm einer mit Schwefeldioxyd gesätt. wäßr. Lösung gegossen und dann wie oben mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt. Man erhält das gleiche kristalline Produkt wie unter a), das keinen scharfen Schmp. besitzt, sondern

sich zwischen 200–215° zersetzt. Die Ausbeute nach a) und b) schwankt zwischen 70 bis 80% der Theorie. In Wasser, Alkohol und Äther ist die Verbindung unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkalien, Hydrogencarbonat und verd. Ammoniak. Gibt man zu einer wäbr. Suspension von III Ammoniak in molekularem Verhältnis zu, so bildet sich ein gut kristallisiertes, in Wasser ziemlich schwer lösliches Ammoniumsalz. Aus der wäbr. Lösung dieses Ammoniumsalzes erhält man durch Ansäuern mit Salzsäure spontan die freie Sulfitverbindung zurück. Löst man jedoch die Sulfitverbindung in einem Überschuß von Ammoniak, so dauert es nach dem Ansäuern einige Stdn., bis sie wieder auskristallisiert. Dieses Verhalten läßt auf das Vorliegen einer N-S-Atombindung entsprechend der Formulierung von III schließen.

$C_9H_9O_4N_3S_2$ (287.3) Ber. C 37.62 H 3.16 N 14.63 S 22.32

Gef. C 37.67 H 3.18 N 14.60 S 22.34

2-Methylamino-4-phenyl-5-benzalamino-thiazol (Ia): 4.5 g 2-Methylamino-4-phenyl-thiazol ($\frac{1}{40}$ Mol) werden in 60 ccm Wasser suspendiert und mit 2.1 ccm konz. Salzsäure neutralisiert, wobei sich das Hydrochlorid in feinen, farblosen Nadeln abscheidet. Man kühlt auf 0° ab und versetzt unter Rühren mit 5 ccm 5*n* NaNO₂. Das ausfallende kristalline Produkt saugt man scharf ab, suspendiert es in 75 ccm Alkohol und gibt 5 g Zinkstaub hinzu. Dann läßt man unter Köhlen 50 ccm Eisessig zutropfen. Nach etwa 2 Stdn. ist die Reduktion beendet. Man trennt vom unlöslichen Rückstand ab und versetzt das Filtrat mit $\frac{1}{40}$ Mol Benzaldehyd. Nach 2 Tagen fällt eine kristalline Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton breite Spicße bildet, Schmp. 179°. Ausb. 2.9 g (20% d.Th.).

$C_{17}H_{15}N_3S$ (293.4) Ber. C 69.59 H 5.15 N 14.29 Gef. C 69.68 H 5.24 N 14.40

3-Methyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-nitroso-imid (IV): 11.5 g 3-Methyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-imid-hydrochlorid ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 100 ccm Wasser suspendiert, mit 2 ccm 1*n* HCl und bei 0° mit 12 ccm 5*n* NaNO₂ (Überschuß) versetzt. Der anfallende Niederschlag wird am nächsten Tage abgesaugt und das Filtrat erneut mit 2 ccm Natriumnitritlösung versetzt, wobei eine weitere Menge der Nitrosoverbindung ausfällt. Aus Methanol kristallisiert die Substanz in gelben Nadeln, Schmp. 190–191° (Zers.). Ausb. 9.3 g (85% d.Th.).

$C_{10}H_9ON_3S$ (219.3) Ber. N 19.16 Gef. N 19.47

Benzaldehyd-[3-methyl-4-phenyl-thiazolon-(2)]-azin (V): a) 11 g 3-Methyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-nitroso-imid ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 70 ccm Alkohol suspendiert und bei 0° mit 80 ccm Eisessig versetzt. Unter Rühren trägt man 9 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Nach etwa 3 Stdn. trennt man den Niederschlag ab und versetzt das Filtrat mit 6 ccm Benzaldehyd, wobei gelbe, glänzende Blättchen ausfallen. Man läßt über Nacht stehen und kristallisiert aus Alkohol um, Schmp. 122°. Ausb. 8.8 g (60% d.Th.).

$C_{17}H_{15}N_3S$ (293.4) Ber. C 69.59 H 5.15 N 14.29 Gef. C 69.49 H 5.20 N 14.37

b) 1.8 g Benzaldehyd-*N*⁴-methyl-thiosemicarbazon ($\frac{1}{100}$ Mol) und 1.6 g ω-Chlor-acetophenon ($\frac{1}{100}$ Mol) erhitzt man in 15 ccm absol. Alkohol etwa 30 Min. zum Sieden. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich gelbliche Blättchen ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 202–203° schmelzen. Ausb. 2.7 g (82% d.Th.).

$C_{17}H_{15}N_3S \cdot HCl$ (329.8) Ber. N 12.74 Gef. N 12.85

Freie Base: Aus dem in verd. Alkohol gelösten Hydrochlorid setzt man mit gesätt. Natriumacetatlösung die Base in Freiheit. Sie bildet aus Aceton gelbe, glänzende Blättchen. Schmp. und Misch-Schmelzpunkt mit dem nach a) erhaltenen Produkt 122°.

Darstellung des Benzaldehyd-*N*⁴-methyl-thiosemicarbazons: 4.2 g *N*⁴-Methyl-thiosemicarbazid ($\frac{1}{25}$ Mol) und 4.5 g Benzaldehyd ($\frac{1}{25}$ Mol) werden in 25 ccm Alkohol etwa 45 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus absol. Alkohol bei 155–156° schmelzen. Ausb. 7 g (90% d.Th.).

$C_9H_{11}N_3S$ (193.3) Ber. N 21.74 Gef. N 21.80

3.4-Dimethyl-thiazolon-(2)-nitroso-imid (IVa): 8.2 g 3.4-Dimethyl-thiazolon-(2)-imid ($\frac{1}{20}$ Mol) werden in 80 ccm Wasser und 1 ccm 2*n* HCl suspendiert und

bei 0° mit 10 ccm 5*n*NaNO₂ versetzt. Der über Nacht ausfallende Niederschlag bildet nach Umkristallisieren aus Methanol kurze, orangefarbene Spieße, Schmp. 177° (Zers.). Ausb. 5.1 g (65% d.Th.).

C₉H₇ON₃S (157.2) Ber. N 26.73 Gef. N 27.00

Benzaldehyd-[3.4-dimethyl-thiazolon-(2)]-azin (Va): a) 7.9 g 3.4-Dimethylthiazolon-(2)-nitroso-imid (¹/₂₀ Mol) werden in 100 ccm Alkohol suspendiert und wie oben bei V mit 9 g Zinkstaub und 80 ccm Eisessig reduziert. Nach 4 Stdn. wird der unlösliche Rückstand abgesaugt und das Filtrat mit ¹/₂₀ Mol Benzaldehyd versetzt. Das ausfallende Azin bildet, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe Blättchen vom Schmp. 171°. Ausb. 5.2 g (45% d.Th.).

C₁₂H₁₃N₃S (231.4) Ber. C 62.33 H 5.66 N 18.16 S 13.86

Gef. C 62.31 H 5.70 N 18.20 S 13.85

b) 3.7 g Benzaldehyd-N⁴-methyl-thiosemicarbazon (¹/₅₀ Mol) und 1.9 g Chloraceton (¹/₅₀ Mol) werden in 15 ccm absol. Alkohol etwa 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. In der Kälte fallen gelbliche Nadeln aus. Ausb. 4.7 g (90% d.Th.). Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt das Hydrochlorid bei 211–212°.

C₁₂H₁₃N₃S·HCl (267.7) Ber. N 15.70 Gef. N 15.60

Freie Base: Das Hydrochlorid wird in verd. Alkohol warm gelöst und mit einer gesätt. Natriumacetatlösung versetzt. Die hierbei ausfallende freie Base schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in gelben Blättchen, Schmp. 171° und ist mit der unter a) erhaltenen identisch.

Acetophenon-[3.4-dimethyl-thiazolon-(2)]-azin (Vb): 7.9 g 3.4-Dimethylthiazolon-(2)-nitroso-imid (¹/₂₀ Mol) werden in 100 ccm Alkohol suspendiert und bei 0° mit 9 g Zinkstaub und 80 ccm Eisessig reduziert. Man filtriert ab, versetzt das Filtrat mit ¹/₂₀ Mol Acetophenon und kocht kurz auf. Auf Zugabe von Wasser fällt ein amorpher Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkristallisiert, dunkelrote Prismen liefert, Schmp. 86°. Ausb. 4.2 g (35% d.Th.).

C₁₃H₁₅N₃S (245.3) Ber. N 17.13 Gef. N 16.93

239. Hans Beyer und Theodor Pyl: Über Thiazole, XXIV. Mittell.*): Über C,N-Diphenyl-N'-thiazolyl-(2)-formazane und deren Tetrazoliumsalze

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald]

(Eingegangen am 6. August 1954)

Die Darstellung der C,N-Diphenyl-N'-thiazolyl-(2)-formazane, die in der 4- bzw. 5-Stellung des Thiazolrings substituiert sind, erfolgte entweder durch Kupplung von diazotiertem Anilin mit Benzaldehydthiazolyl-(2)-hydrazonen oder durch Kupplung von diazotierten 2-Amino-thiazolen mit Benzaldehyd-phenylhydrazon. Der zweite Weg setzt die Diazotierbarkeit der substituierten 2-Amino-thiazole voraus.

Die einzelnen Formazane lassen sich durch Cyclodehydrierung mittels N-Bromsuccinimids in die entsprechenden Tetrazoliumsalze überführen, die als Indikatoren für biologische Reduktionsprozesse verwendbar und im Gegensatz zu den bisher bekannten gegen Lichteinwirkung beständig sind.

Bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf C,N-Diphenyl-N'-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-formazan entsteht kein Tetrazoliumsalz, sondern eine Nitroso-Verbindung.

Über die von H. v. Pechmann¹⁾ und E. Bamberger²⁾ unabhängig voneinander entdeckten Formazane sowie über die aus diesen durch Cyclodehy-

*) XXIII. Mittell.: H. Beyer u. H. Drews, Chem. Ber. 87, 1500 [1954] (vorstehend); vergl. Th. Pyl, Diplomarb. Greifswald, 1954.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3175 [1892]. ²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3201 [1892].