

Aceton gelöst und durch Abkühlen auf -20° abgeschieden. 0.8 g (23% d. Th.) gelbe Kristalle, Schmp. $208-209^{\circ}$.

$C_{23}H_{19}NO_2$ (341.4) Ber. N 4.10 Gef. N 4.45

Spaltung von 2-Hydroxy-2-phenyl-indandion-(1.3) (VIa) unter den Bedingungen der Kinetik: 258 mg (1 mMol) VIa-Monohydrat werden in 3 ccm Aceton gelöst und mit 20 ccm 0.1 n NaOH 2 Min. bei Raumtemperatur geschüttelt. Man setzt 1 ccm 2 n H_2SO_4 zu und schüttelt zweimal mit 25 ccm Äther aus. Die äther. Lösung wird eingedampft und der Rückstand 30 Min. bei 110° im Trockenschrank gehalten. Das zähe Öl kristallisiert durch. Ausb. 175 mg (72% d. Th.). Schmp. $140-144^{\circ}$ (aus 1 ccm Äthanol).

Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit: Zur Ermittlung des 100%-Wertes bei enolisierbaren Verbindungen löst man eine entsprechende Menge Substanz in 20 ccm Aceton und rührt nach Zusatz von 4 ccm 0.1 n NaOH so lange mit dem Magnetrührer, bis der Alkaliverbrauch seinen Maximalwert erreicht hat. Dies ist bei den untersuchten Beispielen in 30 Min. geschehen.

Da die hydrolytische Spaltung sehr schnell verläuft, verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Eine Substanzmenge, die bei vollständiger Verseifung etwa 2.5–3 ccm 0.1 n NaOH verbraucht, wird in 20 ccm neutralem Aceton gelöst. Unter Rühren mit dem Magnetrührer gibt man 5 ccm 0.1 n NaOH zu und setzt gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang. Durch einen Vorversuch ermittelt man für die gewählte Zeit den ungefähren Verbrauch an 0.05 n H_2SO_4 , indem man die Säure aus der Bürette zufließen läßt (Phenolphthalein als Indikator). Bei der Wiederholung hält man eine etwas geringere Säuremenge in einem Reagenzglas bereit. Nach Erreichen des Zeitpunktes wird die Säure in einem Schuß zugegeben. Den Rest (einige Tropfen) entnimmt man der Bürette. Mit dieser Methode gelingt es, die Reaktion innerhalb von 1–2 Sek. abzustoppen. Es können dann noch Messungen für Reaktionszeiten von 5–10 Sek. mit einiger Genauigkeit ausgeführt werden.

ALEXANDRU SILBERG, IOAN SIMITI und HORST MANTSCH

Beiträge zum Studium der Thiazole, I

Über die Herstellung und die Eigenschaften von 2-Aryl-4-halogenmethyl-thiazolen

Aus dem Organischen Laboratorium der Pharmazeutischen Fakultät

Cluj (Klausenburg), Rumänien

(Eingegangen am 24. April 1961)

Durch Umsetzung von Dichloraceton mit Arylthioamiden werden Hydrochloride von Thioarylimidsäure-[3-chlor-acetonylestern] erhalten, die mit konz. Schwefelsäure in 2-Aryl-4-chlormethyl-thiazole übergehen. Diese werden mittels der Sommelet-Reaktion in die Aldehyde umgewandelt, welche in Gegenwart von Kaliumhydroxyd zu den entsprechenden Säuren und Alkoholen disproportioniert werden. Bei der Einwirkung von Kaliumcyanid erhält man Thiazile (Thiazoinen wurden nicht isoliert). Die Thiazile gehen bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd in Säuren über, die mit den bei der Cannizzaro-Reaktion der Aldehyde erhaltenen identisch sind. Unter dem Einfluß von Hydroxylionen erfolgt also keine Benzilsäureumlagerung, sondern Spaltung der $-CO-CO-$ -Bindung.

Angesichts der chemotherapeutischen Bedeutung des Thiazolkerns beschäftigten wir uns mit der Darstellung einiger Thiazolderivate. Da aus vorhergehenden Unter-

suchungen und auch aus Literaturangaben bekannt war, daß Chlor¹⁾ oder Methyl²⁾ den bakteriostatischen Effekt erhöhen, synthetisierten wir Thiazolderivate mit diesen Substituenten.

Zunächst galt es, einige 2-Aryl-4-chlormethyl-thiazole darzustellen, weil in diesen das Halogen besonders leicht austauschbar ist.

Die zuerst verwendete Methode nach T. B. JOHNSON³⁾, bei der Dichloraceton mit Thiobenzamid eine Stunde in Äthanol erhitzt wird, befriedigte nicht. Reinere Produkte mit besseren Ausbeuten erhielt man beim Kochen in Aceton, mit Ausnahme der Umsetzung mit Thio-*m*-toluylsäureamid, welche auf der Stufe des Thioimidsäureesters stehen blieb.

Nach diesen Feststellungen arbeiteten wir unter milderen Bedingungen und badierten uns der Methode von J. M. SPRAGUE und Mitarbb.⁴⁾, die 2-Amino-4-chlormethyl-thiazol durch Umsetzung von Dichloraceton mit Thioharnstoff in kalter Acetonlösung darstellten. Durch Kondensation von Arylthioamiden mit Dichloraceton erhält man aber keine Thiazole, sondern Hydrochloride der stabilen Thioimidsäureester (I)⁵⁾; mit Alkalien erhält man hieraus leicht die freien Basen.

Die Thioimidsäureester liefern bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure in der Kälte^{6,7)} 2-Aryl-4-chlormethyl-thiazole. Diese können durch Kochen mit Kaliumjodid in Äthanol leicht in die entsprechenden Jodderivate (III) übergeführt werden. Da die Halogenderivate II und III eine erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigen, versuchten wir sie nach der Sommelet-Reaktion⁸⁾ in die Aldehyde umzuwandeln. 2-Phenyl-4-formyl-thiazol wurde bereits von S. J. ANGYAL und Mitarbb.⁹⁾ auf diesem Weg aus IIa erhalten. Das Jodderivat liefert jedoch unter gleichen Bedingungen einen reineren Aldehyd mit besserer Ausbeute. Am besten arbeitet man nach der ebenfalls von ANGYAL¹⁰⁾ angegebenen Methode, wobei man nicht länger als 45 Min. kocht und das Urotropinsalz nicht isoliert. Die Aldehyde wurden als Dinitrophenylhydrazone und Semicarbazone charakterisiert.

Nach ANGYAL¹⁰⁾ können Aldehydgruppen mit Hilfe der Sommelet-Reaktion in der Reihe der N-heterocyclischen Verbindungen nicht in α - oder γ -Stellung zum Stickstoff eingeführt werden, nur 2-Phenyl-4-formyl-thiazol bildet hierbei eine Ausnahme. Wir konnten jedoch in der vorliegenden Arbeit noch drei weitere Aldehyde (IV b, c und d) auf diese Weise synthetisieren.

1) AL. SILBERG und D. TEFAS, Studii Cercetări stiint. [Cluj] 1951, Nr. 1–2, 239; 1952, Nr. 1–2, 1; T. TURCU, Bul. Acad. R. P. R. [Cluj] 1951, Nr. 2, 243.

2) C. V. GHEORGHIU und Mitarbb., Bul. stiintific (Acad. R. P. R.), T. VI, 277 [1954].

3) T. B. JOHNSON, Amer. Pat. 2 014 498; C. 1936 I, 1114.

4) J. M. SPRAGUE, A. H. LAND und C. ZIEGLER, J. Amer. chem. Soc. 68, 2155 [1946]; zit. n. C. A. 41, 960a [1947].

5) Hiermit stimmen auch die Befunde von F. E. HOOPER und T. B. JOHNSON (J. Amer. chem. Soc. 56, 470 [1934]) bei der Kondensation von Thioacetamid mit Dichloraceton in Aceton überein.

6) AL. SILBERG, I. SIMITI, N. COSMA und I. PROINOV, Studii Cercetări de Chimie [Cluj] 1957, Nr. 3–4, 315.

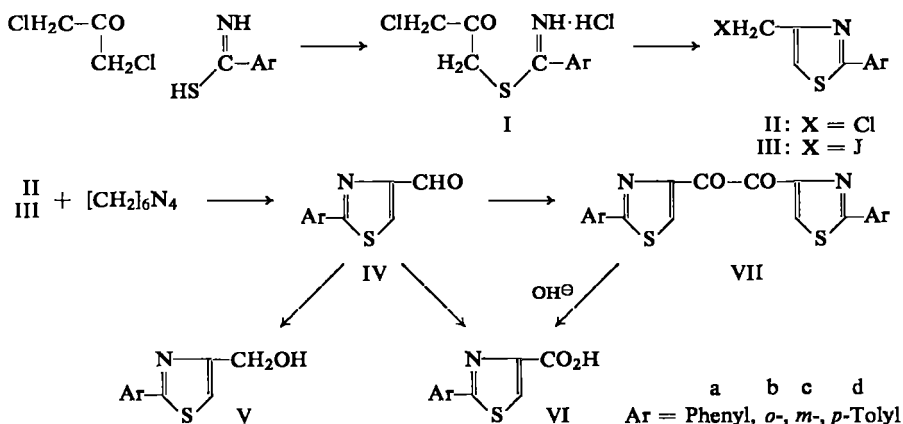
7) AL. SILBERG und I. SIMITI, Studii Cercetări de Chimie [Cluj] 1959, Nr. 2, 313.

8) M. M. SOMMELET, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 157, 852 [1913].

9) S. J. ANGYAL, G. B. BARLIN und P. C. WAILES, J. chem. Soc. [London] 1953, 1740.

10) S. J. ANGYAL, Org. Reactions 8, 202 [1954].

Da die Eigenschaften dieser Aldehyde noch nicht beschrieben waren, erschien es uns interessant, ihr Verhalten im Vergleich mit dem des Benzaldehyds zu untersuchen. Alle vier Aldehyde werden bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge in kurzer



Zeit zu den entsprechenden Säuren (VI) und Alkoholen (V) disproportioniert. Die Alkohole wurden auch durch Hydrolyse der durch Kondensation der Halogenverbindungen mit Natriumbenzoat dargestellten 4-Benzoxymethyl-Derivate erhalten. Abweichend von dem Verhalten anderer aromatischer Aldehyde entstehen bei der Einwirkung von Kaliumcyanid in Äthanol auf die Aldehyde die gelben Thiazile (VII), wobei die Reaktionsgeschwindigkeit vom Arylrest abhängig ist. Die entsprechenden Thiazioine, die wohl zuerst entstehen und durch den Luftsauerstoff sehr leicht zu den Thiazilen oxydiert werden, konnten wir nicht isolieren. Eine Stütze für diese Hypothese ist die leichte Oxydierbarkeit von Furoin durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung¹¹⁾.

Die Thiazile VII erleiden in Gegenwart von OH⁻-Ionen keine Benzilsäureumlagerung, sondern die —CO—CO—-Bindung wird aufgespalten und es entstehen die entsprechenden Säuren, die identisch sind mit den durch die Cannizzaro-Reaktion aus IV erhaltenen. Diese Anomalie können wir uns noch nicht erklären, besonders da die Thiazile durch Wasserstoffperoxyd nicht verändert werden.

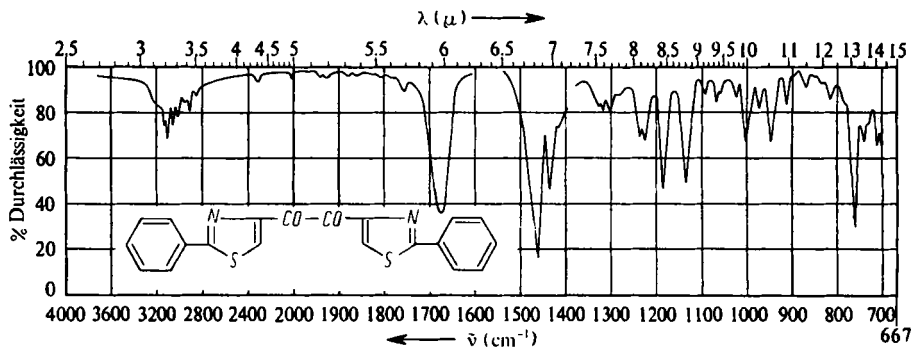
Um angesichts des besonderen chemischen Verhaltens der Thiazile mögliche Zweifel über ihre Struktur zu beheben, wurden die IR-Spektren des Thiazils VIIa, des Aldehyds IVa und des Alkohols Va aufgenommen*).

Im IR-Spektrum von VIIa (Abbild. 1) findet sich eine kräftige Bande bei 1679/cm, die nach BELLAMY¹²⁾ einer Carbonylgruppe entspricht, die direkt an einen Arylrest gebunden ist. Obwohl dieser Wert außerhalb des Bereiches für α -Diketone liegt, kann dies nicht als Beweis gegen die Thiazilstruktur dienen, da Benzil auch eine Ausnahme

* Die Aufnahmen wurden mit einem Doppelstrahlspektrophotometer UR 10 (Carl Zeiss) gemacht.

¹¹⁾ E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 211, 221 [1882].

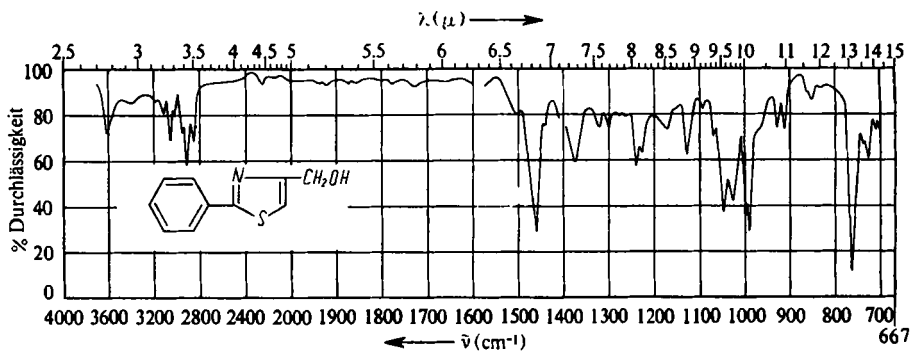
¹²⁾ L. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, S. 114, Methuen & Co. Ltd., London 1954.



Abbild. 1. IR-Spektrum des 2,2'-Diphenyl-4,4'-thiazils (VIIa).
700–1400/cm und 1600–3700/cm 0.5-proz. in Schwefelkohlenstoff, 1400–1600/cm 0.8-proz.
in Tetrachlorkohlenstoff

bildet und bei 1681/cm absorbiert¹³⁾. Das Thiazil VII a hat wie auch Benzil bloß eine IR-aktive Carbonylbande. Eine Wechselwirkung der beiden Carbonylfunktionen findet in sehr geringem Maße statt, jede Carbonylgruppe wird praktisch nur von der benachbarten Arylgruppe beeinflusst. Die geringe Wechselwirkung der beiden Carbonylgruppen führt also in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten zu einer Schwächung der –CO–CO–-Bindung.

In diesem besonderen Fall kann die Carbonylbande jedoch nicht allein als Kriterium bei der Entscheidung zwischen der Thiazoin- oder Thiazilstruktur dienen. Bei einem Thiazoin müßte sich ja eine sekundäre Hydroxylgruppe IR-spektroskopisch

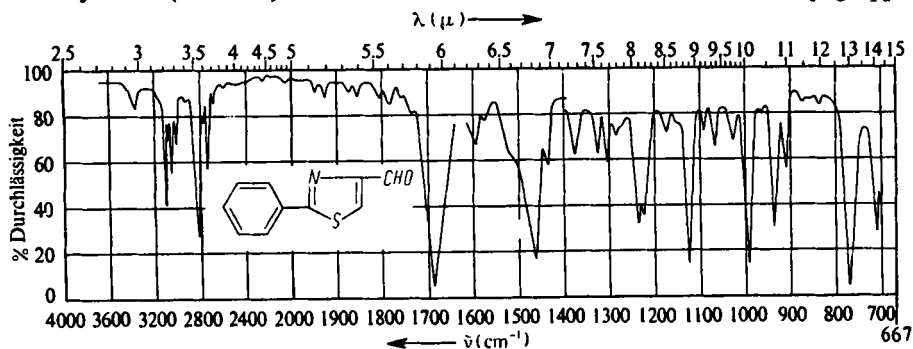


Abbild. 2. IR-Spektren des 2-Phenyl-4-hydroxymethyl-thiazols (Va).
700–1400/cm und 1600–3700/cm 0.8-proz. in Schwefelkohlenstoff, 1400–1600/cm 0.8-proz.
in Chloroform

nachweisen lassen. Doch sind die weniger charakteristischen Banden des sekundären Hydroxyls, die im Bereich kleiner Wellenzahlen (1410–1100/cm) zu erwarten sind, wegen Überlagerungen nicht beweiskräftig. In dem Bereich bei 3600/cm ist jedoch keine Hydroxylvalenzschwingungsbande festzustellen, obwohl eine entsprechende Bande im IR-Spektrum des Alkohols Va (Abbild. 2) bei 3600/cm vorhanden ist und

¹³⁾ R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNICLIFF und R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1068 [1949].

auch in der Literatur bei ähnlichen Strukturen die Hydroxylgruppe so nachweisbar ist^{14,15}). Eine klare CH-Valenzschwingung fehlt ebenfalls, während im Spektrum des Aldehyds IV a (Abbild. 3) zwei scharfe und intensive ν_{CH} -Banden der Aldehydgruppe



Abbild. 3. IR-Spektrum des 2-Phenyl-thiazol-aldehyds-(4) (IV a).
 Meßbedingungen wie in Abbild. 2, jedoch wurden 1-proz. Lösungen verwendet

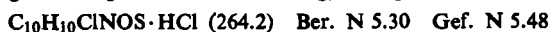
bei 2821 und 2742/cm auftreten. Das verhältnismäßig bandenarme Spektrum spricht ebenfalls für die symmetrische Struktur. Das IR-Spektrum ist also mit der Thiazilstruktur gut vereinbar.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Thio-*m*-toluylsäureamid: Die Lösung von 5 g *m*-Tolunitril in 10 ccm Äthanol wird mit 20 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Äthanol versetzt. Man leitet einige Stunden lang einen Schwefelwasserstoff-Strom durch, wiederholt das Durchleiten am nächsten Tag und destilliert den Alkohol ab. Nach dem Erkalten scheidet sich eine kristalline Substanz aus. Schmp. 89–90° (aus Äthanol).

Alle Thioamide wurden in ähnlicher Weise durch Addition von Schwefelwasserstoff an das entspr. Nitril hergestellt^{16,17}).

Thiobenzimid säure-[3-chlor-acetonylester]-hydrochlorid (Ia): 2 g Thiobenzamid, gelöst in 6 ccm Aceton, werden mit 1.86 g *symm.* Dichloraceton versetzt. Nach 1/2–1 Stde. beginnt die Ausscheidung einer farblosen krist. Substanz. Nach Stehenlassen über Nacht wird abgesaugt und mit sehr wenig Aceton gewaschen. Ausb. 3.8 g, Schmp. 137–138°, unlöslich in Wasser.



Die freie Base schmilzt bei 131–132°.

Auf dieselbe Weise werden die Verbindungen der Tab. 1 hergestellt.

Tab. 1. Weitere Thioarylimidsäure-[3-chlor-acetonylester]-hydrochloride (I b, c, d)

I	Ar	Schmp.		N	
				Ber.	Gef.
b	<i>o</i> -Tolyl-	153–154°	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClNOS} \cdot \text{HCl}$ (278.2)	5.03	4.98
c	<i>m</i> -Tolyl-	140°			
d	<i>p</i> -Tolyl-	141–142°			

*) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

14) R. P. BARNES und G. E. PINKNEY, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 479 [1953].

15) H. HENSEL, *Angew. Chem.* **65**, 491 [1953]; W. LÜTTKE und H. MARSEN, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **57**, 680 [1953].

16) W. POLACZKOWA, *Preparatyka Organiczna*, S. 758, Moskau 1959.

17) G. HEYMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **24**, 786 [1891].

2-Phenyl-4-chlormethyl-thiazol (IIa): 3 g *Ia* werden portionsweise unter Rühren mit 9 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Die entstandene klare Lösung wird 15 Min. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wird in Eis gegossen, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt, der abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen wird. Schmp. 50—51° (Lit.¹⁸: 51°). Ausb. 2.6 g.



Die Verbindungen der Tab. 2 wurden ebenso hergestellt.

Tab. 2. Weitere 2-Aryl-4-chlormethyl-thiazole (II b, c, d)

II	Ar	Schmp.	N	
			Ber.	Gef.
b	<i>o</i> -Tolyl-	niedrig		5.92
c	<i>m</i> -Tolyl-	47°	C ₁₁ H ₁₀ ClNS (223.7)	6.26
d	<i>p</i> -Tolyl-	95—96°		6.35
(aus verd. Äthanol)				

2-Phenyl-4-jodmethyl-thiazol (IIIa): Die Lösung von 2 g *IIa* in 26 ccm Äthanol wird mit 1.6 g *KJ* in 3 ccm Wasser etwa 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich eine gelbe Substanz ab. Schmp. 104—105° (aus Äthanol).



2-Phenyl-4-formyl-thiazol (IVa): Ein Gemisch von 3 g *IIIa* und 1.6 g *Urotropin* wird mit 20 ccm 50-proz. Essigsäure 45—50 Min. gekocht. Nach Abkühlen gießt man in etwa 100 ccm Wasser, äthert das entstandene Öl gut aus, schüttelt die äther. Lösung mit Natriumcarbonatlösung und trocknet über Calciumchlorid. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelbliches Öl, das allmählich erstarrt. Diese Substanz wird in den Hydrogensulfidkomplex übergeführt, der mit Äther gewaschen und mit Natriumcarbonat zersetzt wird. Dann wird ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man eine farblose Substanz vom Schmp. 52° (Lit.⁹): 49°).

Bei Einsatz von 3 g *IIIa*, 3 g *Urotropin* und 10 ccm 50-proz. Essigsäure erhält man zwar eine bessere Ausbeute, das Produkt ist aber nicht so rein.



2-p-Tolyl-4-formyl-thiazol (IVd): 2.2 g *IId* und 3 g *Urotropin* werden mit 10 ccm 50-proz. Essigsäure 45 Min. gekocht. Anfangs geht alles in Lösung, nach 10—15 Min. trübt sich jedoch die Lösung. Nach dem Erkalten scheiden sich ein rötliches Öl und eine farblose krist. Substanz ab. Man gibt ein wenig Wasser zu und extrahiert mit Äther. Die äther. Lösung wird mit Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt und dann mit ein wenig Tierkohle versetzt. Das Filtrat hinterläßt nach dem Verdunsten des Äthers eine blaßgelbe Substanz vom Schmp. 103—104°, die nach Umkristallisieren aus Äthanol farblos ist, Schmp. 105—106°. Diese Substanz, *IVd*, reagiert mit Dinitrophenylhydrazin und mit Semicarbazid.

Die Verbindungen der Tab. 3 wurden auf diese Weise erhalten, gereinigt wurden sie nach der Vorschrift für *IVa*.

2-Phenyl-4-hydroxymethyl-thiazol (Va) und *2-Phenyl-4-carboxy-thiazol (VIa)*: 0.2 g *IVa* werden mit einer aus 0.15—0.2 g Kaliumhydroxyd in 4 ccm Wasser bereiteten Lösung versetzt. Obwohl die Reaktion nach etwa 1/2 Stde. fast beendet ist, läßt man doch sicherheits halber bis zum nächsten Tag stehen, fügt dann noch etwas Wasser hinzu und extrahiert den

¹⁸) C. M. SUTER und T. B. JOHNSON, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 1066 [1930].

Tab. 3. 2-Aryl-4-formyl-thiazole (IV, a—d)

IV	Ar	Schmp.		N	
				Ber.	Gef.
a	Phenyl-	52°	C ₁₀ H ₇ NOS (189.2)	7.35	7.48
b	<i>o</i> -Tolyl-	niedrig			
c	<i>m</i> -Tolyl-	59—61°	C ₁₁ H ₉ NOS (203.3)	6.89	{7.12 7.00}
d	<i>p</i> -Tolyl-	105—106°			
2,4-Dinitrophenylhydrazone					
	IV a	245—246° a)	C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O ₄ S (369.4)	18.96	18.64
	IV b	218—220° b)			
	IV c	228—229° b)	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O ₄ S (383.4)	18.26	{17.96 18.63 18.47}
	IV d	269—270° b)			
Semicarbazone					
	IV a	196° c)	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ OS (246.3)	22.72	23.05
	IV b	176—177° d)			
	IV c	195° e)	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ OS (260.3)	21.53	{21.96 21.88 21.88}
	IV d	204—205° c)			

Umkristallisiert aus: a) Alkohol, b) Essigsäure, c) Methanol, d) verd. Methanol, e) Wasser.

Alkohol Va mit Äther. Nach dem Verdunsten des Äthers verbleibt ein Öl, das durch Reiben erstarrt. Schmp. 68—69° (aus Wasser).

C₁₀H₉NOS (191.3) Ber. N 7.32 Gef. N 7.18

Die wäßr. Lösung, die nach dem Ausäthern von *Va* übrig bleibt, wird filtriert und mit Salzsäure angesäuert, wobei *Via* kristallin ausfällt. Schmp. 175—176° (aus Wasser) (Lit.⁹⁾: 175°).

C₁₀H₇NO₂S (205.2) Ber. N 6.82 Gef. N 6.79

Nach dieser Vorschrift wurden auch die übrigen Aldehyde disproportioniert (Tab. 4).

Tab. 4. 2-Aryl-4-hydroxymethyl-thiazole (V, a, c, d), 2-Aryl-4-carboxy-thiazole (VI, a, c, d) und 4,4'-Thiazile (VII, a, b, c, d)

Verbindung	Schmp.		N		
			Ber.	Gef.	
Alkohole V					
a	2-Phenyl-	68—69° a)	C ₁₀ H ₉ NOS (191.3)	7.32	7.18
c	<i>m</i> -Tolyl-	Öl			
d	<i>p</i> -Tolyl-	116—117° a)	C ₁₁ H ₁₁ NOS (205.3)	6.82	6.63
Säuren VI					
a	2-Phenyl-	175—176° a)	C ₁₀ H ₇ NO ₂ S (205.2)	6.82	6.79
c	<i>m</i> -Tolyl-	157—158° a)			
d	<i>p</i> -Tolyl-	175—176° a)	C ₁₁ H ₉ NO ₂ S (219.3)	6.39	{6.45 6.24}
4,4'-Thiazile VII					
a	2,2'-Diphenyl-	169—170° b)	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ S ₂ (344.4)	7.44	7.15
b	2,2'-Di- <i>o</i> -tolyl-	185—186°			
c	2,2'-Di- <i>m</i> -tolyl-	185—187°	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂ (372.3)	6.93	{7.03 7.26 6.89}
d	2,2'-Di- <i>p</i> -tolyl-	235°			

Umkristallisiert aus: a) Wasser, b) Isoamylalkohol.

2-Phenyl-4-hydroxymethyl-thiazol (*Va*) aus 2-Phenyl-4-jodmethyl-thiazol (*IIIa*): Die Lösung von 1 g *IIIa* in 13 ccm Äthanol wird mit der äquimolaren Menge Natriumbenzoat in wenig

Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Eingießen in Wasser erhält man ein Öl, das bald erstarrt. Man saugt das *2-Phenyl-4-benzoxymethyl-thiazol* ab. Schmp. 77° (aus verd. Äthanol).

$C_{17}H_{13}NO_2S$ (295.4) Ber. N 4.72 Gef. N 4.78

Alkalische Hydrolyse des Benzoats ergibt *Va*; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem durch die Cannizzaro-Reaktion erhaltenen Alkohol: 68–69°.

2.2'-Diphenyl-4.4'-thiazil (VIIa): Man kocht eine Lösung von 0.25 g *IVa* in 5 ccm Äthanol mit 0.05 g *KCN* in 0.8 ccm Wasser 8–10 Min. auf dem Wasserbad, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt, der nach Erkalten abfiltriert und aus Isoamylalkohol umkristallisiert wird. Schmp. 169–170°. *VIIa* ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Die in Tab. 4 aufgeführten Thiazile wurden in gleicher Weise bereitet, jedoch mußte bei *VII d* 1/2 Stde., bei *VII b* 1 Stde. gekocht werden.

Das Verhalten von 2.2'-Diphenyl-4.4'-thiazil gegenüber Kaliumhydroxyd: Man versetzt 0.15 g *VII a* mit 5 ccm Äthanol und 0.2 g *KOH* in 0.5 ccm Wasser, kocht etwa 15–20 Min., verdünnt dann mit Wasser und filtriert eine sehr kleine Menge gelber Substanz ab. Die klare Lösung versetzt man tropfenweise mit verd. Schwefelsäure, wobei eine Substanz vom Schmp. 176–177° ausfällt, die mit der durch Cannizzaro-Reaktion erhaltenen *2-Phenyl-thiazol-carbonsäure-(4)* (*VIa*) identisch ist.

Die übrigen in Tab. 4 aufgeführten Thiazile verhalten sich ebenso.

MAXIMILIAN ZANDER

1.2-Benz-[naphtho-2'.3' : 4.5-pyren]

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 26. April 1961)

Aus 7-Methylen-dihydrobenzanthren und Naphthochinon-(1.4) wird das Chinon IV und hieraus der entsprechende Kohlenwasserstoff, 1.2-Benz-[naphtho-2'.3':4.5-pyren] (V), erhalten.

Im Zusammenhang mit dem kürzlich beschriebenen Dinaphthopyren (I)¹⁾ interessierte die Synthese des 1.2-Benz-[naphtho-2'.3':4.5-pyrens] (V). Als Ausgangsmaterial schien ein nach G. CHARRIER und E. GHIGI²⁾ durch Umsetzung von Benzanthron mit Methylmagnesiumjodid zugängliches Dihydroderivat des 7-Methylen-benzanthrens (II) geeignet.

Die Stellung der hydroaromatischen Wasserstoffe im 7-Methylen-dihydrobenzanthren kann nicht als gesichert gelten. CHARRIER und GHIGI²⁾ vermuten, daß es sich um die 5.6-Dihydroverbindung IIIa handelt. Die verhältnismäßig große Stabilität der Verbindung ist jedoch schwer vereinbar mit Formel IIIa, die das Doppelbindungssystem des außerordentlich instabilen 2.3-Dihydro-naphthalins³⁾ enthält. Wahrscheinlicher ist die Konstitution IIIb (7-Methylen-4.5-dihydro-benzanthren).

1) M. ZANDER und W. FRANKE, Chem. Ber. 94, 446 [1961].

2) Gazz. chim. ital. 62, 928 [1932]; Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2211 [1936].

3) I. G. DINULESCU, M. AVRAM und C. D. NENTZBESCU, Chem. Ber. 93, 1795 [1960].