

4. Titration mit *Karl-Fischer*-Reagens<sup>13</sup>). Man schüttelt eine bestimmte Menge getrockneter Alkalicellulose in einer 150 ml Schließflasche mit einem Überschuss von Essigsäure und 60 ml wasserfreiem Methanol 6 Std. auf der Maschine und titriert dann einen aliquoten Teil der Lösung.

Beispiel aus Tabelle 1: Konzentration der Tauchlauge 15%.

Wirkungswert der *Karl-Fischer*-Lösung: 1 ml entspricht 2,18 mg Wasser. Wassergehalt der Lösungsmittel: Methanol 12,8 mg Wasser/30 ml. Essigsäure 0,571% Wasser.

Einwägen: 1,7151 g Alkalicellulose (78,18% Cellulose, Alkalinität in NaOH ausgedrückt 26,51%); 3,517 g Essigsäure (enthaltend 20,08 mg H<sub>2</sub>O); 60 ml Methanol (enthaltend 25,60 mg H<sub>2</sub>O). Mittlere Wasseraufnahme beim Schütteln 2,76 mg; totaler Blindwert 48,44 mg. Totalvolumen unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion 62,75 ml. Berechnung: gef. 159,64 mg — Blindwert (48,44 mg) = 111,20 mg Neutralisationswasser. 100 g trockene Alkalicellulose bilden also 6,48 g Neutralisationswasser, welche 14,40 g NaOH entsprechen.

Alkoholatgruppen pro C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = (26,51 - 14,40) · 162/78,18 · 40 = 0,63.

Wir danken Herrn *E. Frommenwiler* für die Mithilfe bei der Ausführung der praktischen Arbeiten.

### Zusammenfassung.

1. Es konnte gezeigt werden, dass in der getrockneten Alkalicellulose reine Alkoholate vorliegen. Die Menge der Alkoholatgruppen ist vom Alkaligehalt der Alkalicellulose abhängig.

2. Zwischen Alkoholen, die selbst Alkoholate bilden, und Cellulosealkoholaten stellen sich Gleichgewichte ein.

3. Der Alkoholatgehalt der Alkalicellulose wurde aus ihrem Alkaligehalt und aus dem Wasser, welches sich beim Umsatz mit wasserfreien Säuren bildet, berechnet. Dieses Wasser wurde mit *Karl-Fischer*-Lösung titriert.

Chem. Laboratorium der *Steckborn Kunstseide AG.*

<sup>13</sup>) Bezüglich Herstellung der benötigten Lösungsmittel, Blindbestimmungen sowie Einstellung des Reagenses siehe <sup>5</sup>).

## 70. Über einige Dipyridyl- und Terpyridyl-Analoge

von *R. Menassé, B. Prijs* und *H. Erlenmeyer*.

(23. II. 57.)

Wir hatten bereits in früheren Mitteilungen über die Eigenschaften von Verbindungen berichtet, die als strukturanalogue mit 2,2'-Dipyridyl bzw. mit o-Phenanthrolin zu bezeichnen sind.

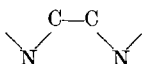
So wurden das 2,2'-<sup>1</sup>) (I) und das 4,4'-Dithiazoly<sup>12</sup>) (II) dargestellt, später das mit o-Phenanthrolin isostere Thiazolo[5,4-h]chino-

<sup>1</sup>) *H. Erlenmeyer & E. H. Schmid*, *Helv.* **22**, 698 (1939).

<sup>2</sup>) *H. Erlenmeyer & H. Ueberwasser*, *Helv.* **22**, 938 (1939).

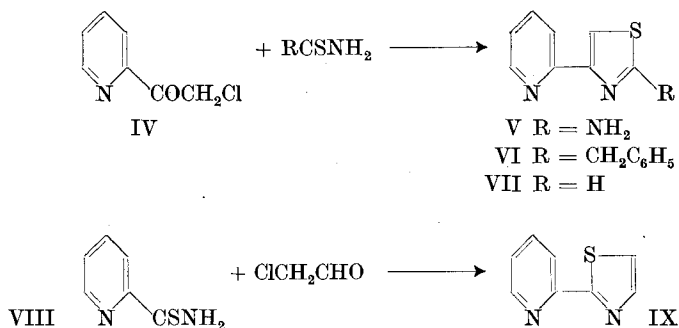
lin<sup>3)</sup> (III) („Chinthiazol“) und schliesslich wurde noch das 2,4'-Dithiazolyl<sup>4)</sup> synthetisiert.

Qualitative Beobachtungen in Lösung<sup>1)2)</sup> sowie Analysen von als Festkörper isolierten Komplexen<sup>5)6)</sup> der Verbindungen I–III liessen Unterschiede im Komplexbildungsvermögen dieser Verbindungen gegenüber Dipyridyl bzw. Phenanthrolin erkennen<sup>7)</sup>. Diese Unterschiede sind wohl darauf zurückzuführen, dass die charakteristische Chelatgruppe in diesen Verbindungen



entsprechend den Unterschieden im aromatischen Zustand der verschiedenen heterocyclischen Ringe verschiedenartig ausgebildet ist.

Um die Untersuchung von Gleichgewichten solcher Verbindungen mit Metallionen in Lösung systematisch durchführen zu können, haben wir noch eine Reihe von weiteren Verbindungen dieser Art hergestellt, über deren Synthese hier berichtet werden soll.



Zunächst gingen wir von 2-Chloracetyl-pyridin (IV)<sup>8)</sup> aus, das wir mit Thioharnstoff sowie mit Phenylthioacetamid umsetzten; wir erhielten so 2-Amino-4-(2'-pyridyl)-thiazol (V) bzw. 2-Benzyl-4-(2'-pyridyl)-thiazol (VI). Mit Thioformamid liefert das Chlorketon IV das erwartete, mit Dipyridyl isostere 4-(2'-Pyridyl)-thiazol (VII). Das isomere 2-(2'-Pyridyl)-thiazol (IX) wurde durch Umsatz von Picolinsäure-thioamid (VIII) mit Chloracetaldehyd gewonnen.

<sup>3)</sup> H. Erlenmeyer & H. Ueberwasser, *Helv.* **23**, 328 (1940).

<sup>4)</sup> H. Erlenmeyer, O. Weber, P. Schmidt, G. Küng, Chr. Zinsstag & B. Prijs, *Helv.* **31**, 1142 (1948).

<sup>5)</sup> H. Erlenmeyer & H. Ueberwasser, *Helv.* **23**, 1268 (1940).

<sup>6)</sup> H. Erlenmeyer & E. H. Schmid, *Helv.* **24**, 869 (1941).

<sup>7)</sup> Vgl. auch H. Erlenmeyer & K. Menzi, *Helv.* **31**, 2065 (1948).

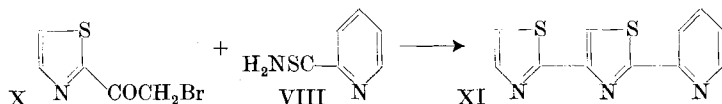
<sup>8)</sup> R. Menassé, G. Klein & H. Erlenmeyer, *Helv.* **38**, 1289 (1955).

In den letzten Jahren sind die analytischen und komplex-chemischen Eigenschaften<sup>9)</sup> des 2,6-Di-(2'-pyridyl)-pyridins („Terpyridyl“) verschiedentlich näher untersucht worden. Es zeigte sich insbesondere, dass die Verbindung mit  $\text{Fe}^{2+}$  den dem  $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]^{2+}$  entsprechenden 1:2-Komplex ausbildet, mit  $\text{Cu}^{2+}$  hingegen einen 1:1-Komplex. Kürzlich beschrieben wir Synthese und Eigenschaften des mit Terpyridyl isosteren 2,4-Di-(2'-pyridyl)-thiazols<sup>8)</sup>. Wir unternehmen es nun, für Vergleichszwecke weitere solche die „dreizählige“ komplexbildende Gruppierung

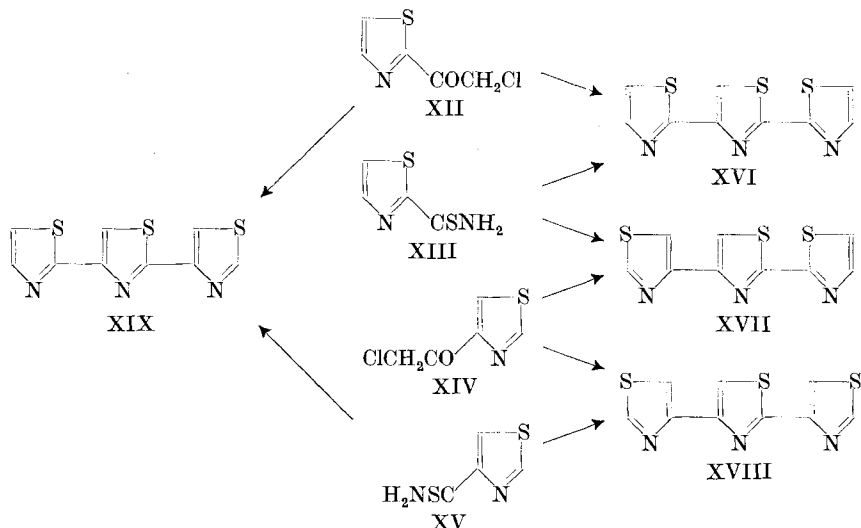


aufweisende Thiazolderivate zu synthetisieren.

So gewannen wir durch Kondensation von Picolinsäure-thioamid (VIII) mit 2-Bromacetylthiazol (X) das 2-(2''-Pyridyl)-4,2'-dithiazolyl (XI)



(XI). Das für die Darstellung von X benötigte 2-Acetylthiazol wurde aus Thiazol-2-carbonsäure-äthylester durch Kondensation mit Essigester und Ketonspaltung des erhaltenen Thiazoloylessigesters gewonnen.



<sup>9)</sup> M. L. Moss & M. G. Mellon, Ind. Eng. Chemistry, Anal. Ed. **14**, 862 (1942); D. H. Wilkins & G. F. Smith, Analyt. chim. Acta **9**, 338 (1953); B. O. West, J. chem. Soc. **1954**, 578; R. R. Miller & W. W. Brandt, Anal. Chemistry **26**, 1968 (1954); R. T. Pflaum & W. W. Brandt, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6215 (1954); **77**, 2019 (1955); weitere Lit. siehe bei <sup>8)</sup>.

Analog gewannen wir vier isomere, die gleiche komplexbildende Gruppe aufweisende Verbindungen aus der bisher noch nicht beschriebenen Gruppe der Trithiazolye.

2-Chloracetylthiazol (XII) – gewonnen aus Thiazol-4-carbonsäurechlorid über Thiazolyl-(2)-diazomethylketon – gab bei der Kondensation mit Thiazol-2-carbonsäure-thioamid (XIII)<sup>10</sup>) das 2,4';-2',2''-Trithiazolyl (XVI), mit Thiazol-4-carbonsäure-thioamid (XV) das 2,4'; 2',4''-Trithiazolyl (XIX). Aus 4-Chloracetylthiazol (XIV, analog dem 2-Isomeren dargestellt) konnte mit XIII das 4,4'; 2',2'' Trithiazolyl (XVII), mit XV das 4,4'; 2',4''-Trithiazolyl (XVIII) erhalten werden.

Über die komplexchemischen Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen wird später berichtet werden.

### Experimenteller Teil.

2-Amino-4-(2'-pyridyl)-thiazol (V). 3 g rohes 2-Chloracetylpyridin (IV) in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol werden mit 5 g Thioharnstoff 10 Std. unter Rückfluss gekocht. Darauf wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand noch 90 Min. auf 150° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird in 50 cm<sup>3</sup> 4-n. HCl aufgenommen, dreimal mit je 50 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt, um Nebenprodukte zu entfernen, die wässrige Phase mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung alkalisch gemacht und dreimal mit je 100 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Der dunkelbraune, kristalline Ätherrückstand wird fünfmal mit je 40 cm<sup>3</sup> heissem Ligroin extrahiert. Beim Erkalten des Ligroins scheiden sich farblose Kristalle aus, die noch zweimal aus Ligroin umkristallisiert werden. Man erhält so 0,1 g V, Smp. 175–176° (Gelbfärbung).

C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	Ber. C 54,21	H 3,97	N 23,72%
	Gef. „ 54,33	„ 3,91	„ 23,63%

2-Benzyl-4-(2'-pyridyl)-thiazol (VI). 2 g 2-Chloracetylpyridin (IV) und 2 g Phenylessigsäure-thioamid werden in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol 12 Std. unter Rückfluss gekocht; dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand 30 Min. auf 130° erwärmt. Die dunkelbraune Schmiere wird in 50 cm<sup>3</sup> 4-n. HCl gelöst und bei 18° langsam mit 10 cm<sup>3</sup> 20-proz. NaNO<sub>2</sub>-Lösung versetzt, um überschüssiges Thioamid zu zerstören. Es wird von harzigen Nebenprodukten filtriert, das Filtrat mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung alkalisch gemacht und dreimal mit 75 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wird auf Ton abgepresst, die dabei erhaltenen braunen Kristalle werden bei 100°/13 mm destilliert, wobei die Substanz sofort erstarrt. 0,3 g farblose Blättchen, Smp. 53–54°.

C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 71,40	H 4,79	N 11,10%
	Gef. „ 71,22	„ 4,68	„ 11,05%

4-(2'-Pyridyl)-thiazol (VII). Das Gemisch von 5 g rohem 2-Chloracetylpyridin (IV) in 100 cm<sup>3</sup> Äther und ca. 5 g Thioformamid wird 5 Std. unter Rückfluss gekocht, worauf der Äther abdestilliert und der Rückstand 90 Min. auf 110° erwärmt wird. Das Reaktionsgemisch wird in 50 cm<sup>3</sup> 2-n. HCl aufgenommen und vom Unlöslichen filtriert. Das Filtrat wird mit NaHCO<sub>3</sub> alkalisch gemacht und mit dreimal 100 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wird auf Ton gepresst und dann aus Petroläther (Sdp. 60–80°) umkristallisiert. Zur Analyse wird noch bei 80–85°/13 mm sublimiert. Man erhält so 1,1 g farblose Kristalle, die in Wasser nur schlecht, gut in verd. HCl, Alkohol, Äther und Aceton löslich sind. Smp. 99–100°.

C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 59,23	H 3,73	N 17,27%
	Gef. „ 59,44	„ 3,60	„ 17,00%

<sup>10</sup>) Nach Abschluss unserer Untersuchungen wurde diese Verbindung sowie das entsprechende Nitril von *B. D. Libman & R. Slack*, *J. chem. Soc.* **1956**, 2253, beschrieben. Die Befunde dieser Autoren stimmen mit unseren überein.

2-(2'-Pyridyl)-thiazol (IX). 5 g Picolinsäure-thioamid (VIII) und 4,5 g Chloracetaldehyd werden in 50 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid gelöst, wobei sich die Lösung unter Erwärkung dunkel verfärbt. Nach dem Abklingen der Reaktion wird noch 5 Std. unter Rückfluss gekocht, anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wird in 50 cm<sup>3</sup> 8-n. HCl aufgenommen, überschüssiges Thioamid durch langsames Zugeben von 2 g NaNO<sub>2</sub> in 10 cm<sup>3</sup> Wasser zersetzt, sodann wird mit etwas Tierkohle kurz aufgekocht. Nach Filtrieren und Abkühlen wird mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung alkalisch gemacht und dreimal mit je 100 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wird auf Ton gepresst, aus Ligroin umkristallisiert und dann bei 45°/12 mm sublimiert. Farblose Kristalle, Smp. 60—61°.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 59,23 H 3,73% Gef. C 59,19 H 3,78%

2-Acetylthiazol. Zu 1,5 g fein geschnittenen Natriumspänen und 100 cm<sup>3</sup> abs. Äther wird in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer eine Lösung von 10 g Thiazol-2-carbonsäure-äthylester und 5,8 g Essigester in 50 cm<sup>3</sup> Äther bei 20° innert 15 Min. unter Rühren zugegeben, wobei sich langsam ein harziger Bodensatz abscheidet. Nach 1-stünd. Rühren wird zur vollständigen Umsetzung noch 4 Std. auf dem Wasserbad gekocht. Die ätherische Lösung wird abdekantiert und der Rückstand noch zweimal mit 25 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert. Aus den Ätherauszügen wurden 5 g unveränderter Thiazol-2-carbonsäure-äthylester zurückgewonnen.

Zum harzigen Reaktionsprodukt werden 10 cm<sup>3</sup> Methanol gegeben, um noch vorhandenes Natrium zu zerstören, anschliessend wird 50 cm<sup>3</sup> konz. HCl zugefügt und 2½ Std. unter Rückfluss gekocht, um den Thiazoloylessigester zu verseifen und zu decarboxylieren. Die Lösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand dreimal mit 50 cm<sup>3</sup> Äther ausgezogen. Aus dem Äther erhält man 2,1 g (21%) gelbes Öl vom Sdp. 90—95°/12 mm.

2-(2''-Pyridyl)-4,2'-dithiazolyl (XI). 1 g 2-Bromacetylthiazol (X)<sup>4</sup> und 0,7 g Picolinsäure-thioamid (VIII) werden in 100 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol 9 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand 30 Min. auf 150° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird in 6-n. HCl aufgenommen, dreimal mit je 50 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt, um Nebenprodukte zu entfernen, mit 2-n. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung alkalisch gemacht und die dabei ausfallende harzige Masse abfiltriert. Nach dem Waschen mit H<sub>2</sub>O und Trocknen über KOH im Exsikkator wird bei 150—160°/0,01 mm sublimiert. Das Sublimat wird durch Aufnahme in 6-n. HCl und Füllen mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung weiter gereinigt. Man erhält so 0,15 g farblose Kristalle, Smp. 154—155°.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 53,85 H 2,88% Gef. C 53,79 H 2,61%

2-Chloracetylthiazol (XII). Zu einer ätherischen Lösung von ca. 4 g Diazomethan wird bei 0° unter Rühren eine Lösung von 1,8 g Thiazol-2-carbonsäurechlorid, dargestellt aus der Säure mit Thionylchlorid, in 50 cm<sup>3</sup> Äther langsam zugetropft; dann wird 2 Std. bei 20° weiter gerührt. Darauf werden das überschüssige Diazomethan und das Lösungsmittel vorsichtig bei 50° abdestilliert. Das rohe Diazoketon wird unter Kühlung mit Eis-Kochsalz durch langsame Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> konz. HCl in das Chlorketon übergeführt. Nach Beendigung der N<sub>2</sub>-Entwicklung wird die Lösung 2 Std. auf 25° erwärmt und dann im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das Hydrochlorid wird mit 1-n. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung in die freie Base übergeführt und diese mit dreimal 50 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert. Die freie Base ist in Äther gut haltbar. Beim Eindampfen erhält man gelbliche Kristalle, die in einigen Min. zu einem dunklen, ätherunlöslichen Harz polymerisieren. Ausbeute 0,7 g.

Thiazol-2-carbonsäurenitril<sup>10</sup>). 8,5 g Thiazol-2-carbonsäureamid<sup>11</sup>) werden in einem Rundkolben mit 15 g Phosphorpentoxyd gut gemischt und mit aufgesetztem Rückflusskühler im Ölbad 5 Std. auf 200° erhitzt. Das Nitril lässt sich bei 70°/12 mm

<sup>11</sup>) H. Erlenmeyer, R. Marbet & H. Schenkel, Helv. **28**, 924 (1945).

direkt aus dem Reaktionsgemisch heraussublimieren. Farblose Kristalle, in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Ausbeute 5,1 g (68%), Smp. 30,5°, Sdp. 92°/12 mm.

Thiazol-2-carbonsäure-thioamid (XIII)<sup>10</sup>). Die Lösung von 5 g Thiazol-2-carbonsäurenitril in 5 cm<sup>3</sup> abs. Benzol wird bei 0° mit H<sub>2</sub>S gesättigt und dann mit 2 Tropfen Diäthylamin versetzt. Nach zweistündigem Stehen bei 0° wird vom ausgeschiedenen Thioamid abfiltriert, die Mutterlauge auf ca. ¼ eingengt und die Prozedur wiederholt. Ausbeute insgesamt 6 g (92%), Smp. 175°.

4-Chloracetylthiazol (XIV). Zu einer Lösung von ca. 6 g Diazomethan in 500 cm<sup>3</sup> abs. Äther wird bei 0° unter starkem Rühren eine Lösung von 4,8 g Thiazol-4-carbonsäurechlorid<sup>12</sup>) in 50 cm<sup>3</sup> Äther zugetropft. Nach 3 stünd. Rühren bei 20° werden überschüssiges Diazomethan und das Lösungsmittel bei 50° vorsichtig abdestilliert. Das Diazoketon, ein dunkelbraunes Öl, wird unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz durch langsames Zugeben von 50 cm<sup>3</sup> konz. HCl in das Chlorketon übergeführt. Nach beendeter N<sub>2</sub>-Entwicklung wird das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockne eingedampft, das Hydrochlorid in 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O gelöst und mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung alkalisch gemacht, wobei sich die freie Base als braunes Öl abscheidet. Dieses wird in Äther aufgenommen und die wässrige Lösung noch zweimal mit je 50 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das 4-Chloracetylthiazol ist in Äther bei 0° gut haltbar. Beim Eindampfen im Vakuum erhält man schwach gelbliche Kristalle, die sich in einigen Min. zu einem dunkelbraunen, ätherunlöslichen Harz zersetzen. Ausbeute 64%.

Thiazol-4-carbonsäurenitril. 3,8 g Thiazol-4-carbonsäureamid<sup>12</sup>) werden in einem Rundkolben mit 12,5 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gut gemischt und mit aufgesetztem Rückflusskühler im Ölbad 4½ Std. auf 200° erhitzt. Das erhaltene Nitril lässt sich bei 100°/12 mm direkt aus dem Reaktionsgemisch herausdestillieren, wobei es in der Vorlage bald erstarrt. Zur weiteren Reinigung wird es bei 50°/12 mm sublimiert. Es ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich; Smp. 59,5–60,5°.

C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 43,62	H 1,83	S 29,11%
	Gef. „ 43,51	„ 2,01	„ 29,26%

Thiazol-4-carbonsäure-thioamid (XV). Die Lösung von 2,7 g Thiazol-4-carbonsäurenitril in 3 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol wird bei 0° mit H<sub>2</sub>S gesättigt und dann mit 2 Tropfen Diäthylamin versetzt, wobei sich unter Gelbfärbung der Lösung das Thioamid abzuscheiden beginnt. Nach 2 stünd. Stehen bei 0° wird das abgeschiedene Thioamid abfiltriert. Das Filtrat wird auf ca. ¼ eingengt und der Vorgang wiederholt. Man erhält so 3,3 g (95%) gelbe Kristalle, nach Umkristallisieren aus Benzol Smp. 195–196°.

C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 33,31	H 2,80	S 44,46%
	Gef. „ 33,40	„ 3,04	„ 44,86%

2, 4'; 2', 2''-Trithiazolyl (XVI). 0,8 g 2-Chloracetylthiazol (XII) in 60 cm<sup>3</sup> Äther, 0,8 g Thiazol-2-carbonsäure-thioamid (XIII), und 75 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol werden 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand 90 Min. auf 180° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene braune Harz in 25 cm<sup>3</sup> 6-n. HCl aufgenommen, vom Unlöslichen filtriert, das Filtrat stark eingengt und mit starkem NH<sub>3</sub> (1:1) alkalisch gemacht, wobei ein dunkler, harzartiger Niederschlag ausfällt. Dieser wird in Äther aufgenommen und die wässrige Phase noch zweimal mit 50 cm<sup>3</sup> Äther ausgeschüttelt. Der harzige Ätherrückstand wird bei 140°/0,01 mm sublimiert, zur Entfernung von elementarem Schwefel in 20 cm<sup>3</sup> 6-n. HCl aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, abfiltriert und mit NH<sub>3</sub> ausgefällt. Nach Abfiltrieren, Auswaschen und 12 stünd. Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird nochmals sublimiert. Man erhält so 0,12 g farblose Kristalle vom Smp. 175,5°.

C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	Ber. C 43,01	H 2,01	N 16,72%
	Gef. „ 43,27	„ 2,26	„ 16,01%

<sup>12</sup>) H. Erlenmeyer & Ch. J. Morel, Helv. **28**, 362 (1945).

4, 4'; 2', 2''-Trithiazolyl (XVII). In 50 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol werden je 1 g Thiazol-2-carbonsäure-thioamid (XIII) und 4-Chloracetylthiazol (XIV) 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird im Vakuum eingedampft und der dunkelbraune Rückstand 90 Min. auf 150° erhitzt, in 20 cm<sup>3</sup> 9-n. HCl aufgenommen, die Lösung mit etwas Tierkohle kurz aufgeköcht, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O suspendiert und mit 6-n. NH<sub>3</sub> alkalisch gemacht. Die amorphe Masse wird abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über KOH getrocknet. Anschliessend wird fünfmal mit je 50 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert. Aus dem harzigen Ätherrückstand wird das Trithiazolyl XVII durch Sublimation bei 140°/0,05 mm gewonnen. Zur weiteren Reinigung wird in 25 cm<sup>3</sup> 6-n. HCl gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und nach dem Filtrieren mit 6-n. NH<sub>3</sub> gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen über KOH wird nochmals bei 140°/0,05 mm sublimiert. Man erhält so 0,11 g schwach gelbe Kristalle vom Smp. 152—153°.

C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	Ber. C 43,01	H 2,01	N 16,73%
	Gef. „ 43,03	„ 2,02	„ 16,63%

4, 4'; 2', 4''-Trithiazolyl (XVIII). Je 1 g 4-Chloracetylthiazol (XIV) und Thiazol-4-carbonsäure-thioamid (XV) werden in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol 6 Std. am Rückfluss gekocht, wobei unter Dunkelfärbung Reaktion eintritt. Nach Eindampfen im Vakuum wird der Rückstand 60 Min. auf 150° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das harzige Reaktionsgemisch in 25 cm<sup>3</sup> 6-n. HCl aufgenommen, kurz mit Tierkohle aufgeköcht und nach Filtrieren mit 3-n. NH<sub>3</sub> alkalisch gemacht. Das dabei ausfallende dunkle Harz wird abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gut gewaschen und nach dem Trocknen über KOH bei 160°/0,01 mm sublimiert. Zur weiteren Reinigung wird das Sublimat zweimal durch Lösen in 10 cm<sup>3</sup> konz. HCl und Fällen mit 3-n. NH<sub>3</sub> gereinigt und anschliessend nochmals sublimiert. Man erhält so schwach gelbliche Kristalle, Smp. 181—182°.

C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	Ber. C 43,01	H 2,01%	Gef. C 43,32	H 1,94%
---	--------------	---------	--------------	---------

2, 4'; 2', 4''-Trithiazolyl (XIX). Ein Gemisch von 1 g 2-Chloracetylthiazol (XII) in 75 cm<sup>3</sup> trockenem Äther, 1 g Thiazol-4-carbonsäure-thioamid (XIII) und 75 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol wird 6 Std. unter Rückfluss gekocht, eingedampft und der Rückstand während 90 Min. auf 150° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird in 25 cm<sup>3</sup> 6-n. HCl aufgenommen, mit etwas Tierkohle kurz aufgeköcht, filtriert, und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O suspendiert und mit 2-n. NaHCO<sub>3</sub> alkalisch gemacht. Der dunkelbraune Niederschlag wird abfiltriert, im Exsikkator über KOH getrocknet und fünfmal mit je 50 cm<sup>3</sup> Äther heiss extrahiert. Der dunkelbraune, schmierige Ätherrückstand wird bei 185—190° sublimiert; man erhält gelbe Kristalle, die noch mit Schwefel verunreinigt sind. Sie werden deshalb in wenig 6-n. HCl gelöst, mit etwas Tierkohle aufgeköcht, abfiltriert und mit starkem NH<sub>3</sub> (1:1) wieder ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 18°/12 mm wird bei 140°/0,01 mm sublimiert. Schwach gelbliche Kristalle, Smp. 149—150°.

C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	Ber. C 43,01	H 2,01	N 16,72%
	Gef. „ 42,93	„ 1,98	„ 16,37%

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

#### SUMMARY.

Several thiazole analogues of 2,2'-dipyridyl and of terpyridyl were synthesized.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.