

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Thiazolderivate

[Arylierte Pyridine, X¹⁾]

Von **Heinrich Passing**

(Eingegangen am 8. März 1939)

Die Untersuchungen von W. Dilthey und H. Dierichs²⁾ über 1-substituierte-2,4,6-Triphenylpyridiniumsalze zeigten eine leicht verlaufende Ringöffnung beim Versetzen der Lösungen der Perchlorate mit Alkali. Die Substituenten in Stellung 1 waren dabei der Phenyl-, p-Tolyl-, p-Anisyl- und p-Oxyphenylrest.

Zweck vorliegender Arbeit war, die entsprechenden Verhältnisse bei am Stickstoff gleich substituierten Thiazoleniumsalzen zu studieren.

Nach dem von A. Hegershoff³⁾ angegebenen, später von E. Besthorn⁴⁾ verbesserten Verfahren wurden Thiazolone erhalten, die durch Vergrignardierung in die Salze überführt werden sollten.

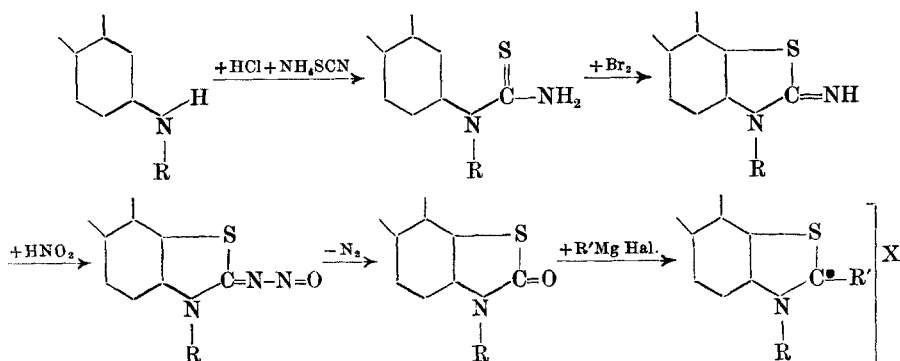
Man erhitzt nach diesem Verfahren die Chlorhydrate N-monosubstituierter Aniline oder β -Naphthylamine mit Kaliumrhodanid auf dem Wasserbad, wobei der Thioharnstoff entsteht. Durch Einwirkung von Brom in Chloroform findet Ringschluß zu einem 2-Iminothiazolin statt. Die Iminogruppe wird in Eisessig mit wäßriger Natriumnitritlösung nitrosiert, das entstandene Nitrosimin anschließend thermisch zum Thiazolon zersetzt. Folgende Formeln zeigen den Weg:

¹⁾ D 5.

²⁾ IX. Mitteilung über arylierte Pyridine: J. prakt. Chem. [2] **144**, 1 (1936).

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3121 (1903).

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1519 (1910).



Bei Anwendung rein aromatischer Amine traten jedoch bald Schwierigkeiten auf. Sekundäre Amine wie Diphenylamin, Phenyl- β -naphthylamin und dessen Homologe sind zu schwache Basen, um hydrolysenbeständige Salze zu bilden. Eine Thioharnstoffbildung in wäßrigem Medium ist somit unmöglich. Ein Zentralblattreferat¹⁾ über ein Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G. gab wesentliche Anhaltspunkte zur Herstellung unsymmetrischer Thioharnstoffe aus aromatischen Aminen.

In einem organischen Lösungsmittel, Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol, turbiniert man das Chlorhydrat der Base und trocknes Ammoniumrhodanid unter Erwärmen auf Temperaturen um 100°. Dabei geht der entstandene Thioharnstoff in Lösung, während Ammoniumchlorid zurückbleibt. Auf diesem Wege wurde erhalten aus Diphenylamin der N,N-Diphenylthioharnstoff (I; R = C₆H₅, R'' = H), aus Phenyl- β -naphthylamin der N,N-Phenyl-naphthylthioharnstoff (VIII; R = C₆H₅), aus p-Tolyl- β -naphthylamin der N,N-(p-Tolyl)-naphthylthioharnstoff (VIII; R = p-C₆H₄.CH₃), aus p-Anisyl- β -naphthylamin der N,N-(p-Anisyl)-naphthylthioharnstoff (VIII; R = p-C₆H₄.OCH₃). Aus p,p'-Dioxydiphenylamin war der N,N-(p,p'-Dioxydiphenyl)-thioharnstoff (I; R = p-C₆H₄.OH, R'' = OH) in wäßrigem Medium erhältlich.

p-Oxyphenyl- β -naphthylamin und der entsprechende Benzoesäureester²⁾ ließen sich jedoch nicht in die Thioharnstoffe überführen. Bei der ersterwähnten Base erhielt man stets einen

¹⁾ C. 1934, II, 1992 (F. P. 762310).

²⁾ Vgl. die folgende Abhandlung von W. Dilthey u. H. Passing.

stark verschmutzten Ausgangsstoff zurück. Der Oxykörper verfärbt sich schon beim Liegen an der Luft unter Rotfärbung. Dieser Prozeß der Indonaphtholbildung geht in der Hitze noch schneller vor sich. Das Hydrochlorid ist nur ein ganz lockeres Addukt. Bei 100° tritt schon thermischer Zerfall in Base und Chlorwasserstoff ein, was an den entweichenden Nebeln sichtbar ist. Versuche ergaben, daß Umlagerung zum Thioharnstoff nur bei erhöhter Temperatur — 90—125° — stattfindet. Das HCl-Addukt des Esters ist ebenfalls ziemlich instabil, woraus sich das Nichtentstehen des Thioharnstoffs erklären würde. Die Schmelzpunktsdifferenz zwischen dem des Chlorhydrats und der freien Base beträgt im Falle des Phenyl- β -naphthylamins noch 50°, beim Benzoessäureester des p-Oxyphenyl- β -naphthylamins nur noch 15°.

Es wurde versucht, den Essigsäureester des p-Oxyphenyl- β -naphthylamins zu erhalten, um mit ihm die Umlagerung zu versuchen. Größte Variation der Versuchsbedingungen führte jedoch stets allein zum N-Acetat¹⁾. Da der Ausgangsstoff als Derivat des p-Aminophenols aufzufassen ist, wird er sich beim Acylieren wie dieses verhalten. Der Essigsäureester des p-Aminophenols konnte erstmalig von L. Galatis²⁾ dargestellt werden, indem er die Aminogruppe als Benzylidenverbindung schützte, dann acetylierte, schließlich die Benzalverbindung vorsichtig hydrolysierte. Da beim p-Oxyphenyl- β -naphthylamin der Wasserstoff am Stickstoff nicht auf ähnliche Art reversibel zu binden ist wie im p-Aminophenol, wird das O-Acetat entsprechend schwer zugänglich sein.

Der Ringschluß der Thioharnstoffe zu den Thiazolinen wurde nach den Angaben von E. Besthorn (a. a. O.) durch Brom in Chloroform bewirkt. Neuerdings weist jedoch die I. G. Farbenindustrie A.-G. in Patenten³⁾ darauf hin, daß auch durch Einwirken von Chlor oder dieses absplattende Mittel wie Sulfurylchlorid, Ringschluß bewirkt werden kann, eventuell unter gleichzeitiger Kernchlorierung.

Sämtliche erhaltenen Thioharnstoffe konnten in das Thiazolinderivat überführt werden mit Ausnahme des p,p'-Dioxy-

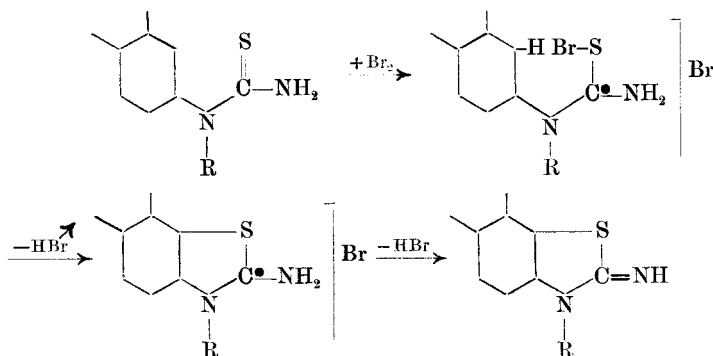
¹⁾ Vgl. die folgende Abhandlung von W. Dilthey u. H. Passing.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 848 (1926).

³⁾ C. 1931, I, 161, 3116 (F.P. 688 867; E.P. 345 735).

diphenylthioharnstoffs (I; $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, $R'' = \text{OH}$), der in Chloroform unlöslich ist.

Die Formulierung des Ringschlusses stößt nicht auf Schwierigkeiten. Betrachtet man den Thioharnstoff als Thioketon, wird zunächst eine Addition von Brom an das System $=\text{C}=\text{S}$ stattfinden, und zwar so, daß die Bindungsverhältnisse zwischen Brom und Schwefel homöopolar, zwischen Brom und Kohlenstoff heteropolar sind: $=\text{C}^\bullet\text{S}-\text{Br} \mid \text{Br}^-$. Zwischen dem positivierten H-Atom in o-Stellung zum Stickstoff kommt es mit dem Brom am Schwefel zu momentaner Abspaltung von HBr, der als Gas in großen Mengen entweicht. Dabei entsteht der Heterocyclus. Das Bromhydrat des Imins wird durch Alkali in die freie Base verwandelt. Die Leichtigkeit der HBr-Abspaltung aus dem Salz und die Fällbarkeit des Halogens mit Silberionen sprechen für das heteropolare Bindungsverhältnis zwischen Kohlenstoff und Brom.



Die Deutung des Ringschlusses unterscheidet sich von der von A. Hegershoff und E. Besthorn (a. a. O.) nur durch die Verschiedenheit der Formulierung der Bindungsverhältnisse zwischen Kohlenstoff und Brom.

Da der Ringschluß in o-Stellung zur Aminogruppe erfolgt, ist zu erwarten, daß er bei β -Naphthylaminderivaten, bei denen das Wasserstoffatom in Stellung 1 durch hohe Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist, glatt erfolgt. Dies ist durch eine 97%ige Ausbeute an reinem Iminothiazolin erwiesen¹⁾.

¹⁾ Vgl. R. F. Hunter u. J. W. Th. Jones, J. Chem. Soc., London 1930, 941.

Die weitere Verarbeitung zu den Thiazolonen ging glatt. Man überführt zunächst die Iminogruppe durch Nitrosieren in das Nitrosimin, woraus man durch thermische Zersetzung in Xylol in stark exothermer Reaktion die Thiazolone erhält. Auf diesem Wege wurden dargestellt das 3-Phenylbenzthiazolon (2) (V; $R = C_6H_5$), 3-Phenyl-naphthiazolon (2) (XII; $R = C_6H_5$), 3-(p-Tolyl)-naphthiazolon (2) (XII; $R = p-C_6H_4 \cdot CH_3$), 3-(p-Anisyl)-naphthiazolon (2) (XII; $R = p-C_6H_4 \cdot OCH_3$). Das 3-(p-Oxyphenyl)-naphthiazolon (2) (XII; $R = p-C_6H_4 \cdot OH$) konnte nur durch Entalkylierung mit Jodwasserstoff in Eisessig aus dem Methyläther (XII; $R = p-C_6H_4 \cdot OCH_3$) erhalten werden.

Um zu Thiazoleniumverbindungen zu gelangen, wurden Grignardsche Verbindungen mit den Thiazolonen umgesetzt. W. König und Mitarbeiter¹⁾ erhielten aus N-Alkyl-benz- bzw. -naphthiazolonen mit Äthyl-magnesium-jodid und Benzylmagnesium-chlorid Thiazoleniumperchlorate.

Unter den verschiedensten Bedingungen wurden Grignardsche Reagentien zur Einwirkung gebracht. Es waren rein aliphatische (CH_3MgJ , C_2H_5MgBr), rein aromatische (C_6H_5MgBr) und gemischt aliphatisch-aromatische Reaktionsteilnehmer ($C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$). Bei den rein aromatischen und aliphatischen Reagentien war nach der Reaktion beim Zersetzen stets der Geruch nach Mercaptan wahrnehmbar. Auf Zusatz von $HClO_4$ wurden Spuren von tieffarbigem Salzen erhalten, die nicht zu reinigen waren. Auf Grund der tiefen Farbe ist es unwahrscheinlich, daß es sich hierbei um die gewünschten Verbindungen handelt, die farblos bzw. ganz schwach farbig zu erwarten sind.

Die Versuche zeigten, daß 2- bis 3-stündiges Erhitzen in einem Äther-Benzol-Gemisch die besten Ausbeuten ergab, bei rein aliphatischen Reagentien die Ausbeuten am schlechtesten, bei rein aromatischen besser waren.

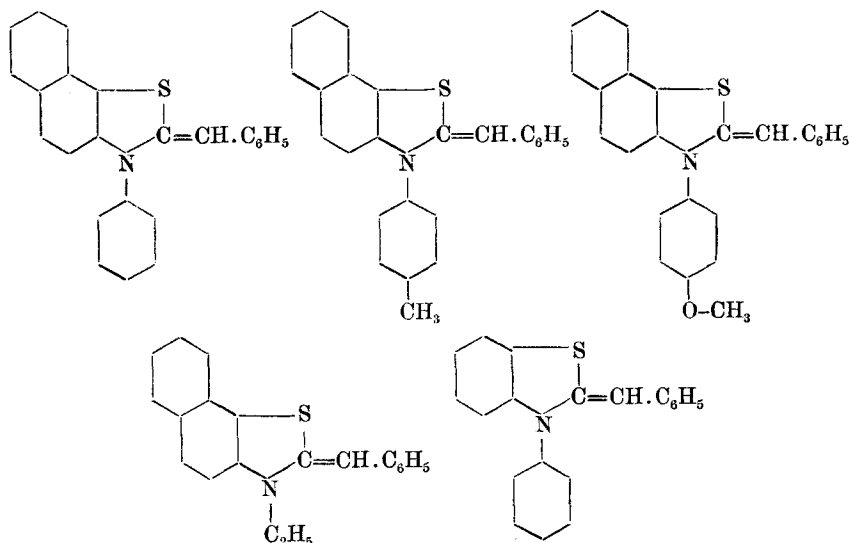
Merkwürdig war der Befund, daß Benzylmagnesiumchlorid mit sämtlichen Thiazolonen glatt die gewünschten Thiazoleniumsalze bildete, die, wie erwartet, farblos waren. In schlechter Ausbeute konnten erhalten werden das 3-(p-Anisyl)-2-methyl-naphthiazoleniumperchlorat (XIII; $R = p-C_6H_4 \cdot OCH_3$, $R' = H$) und das 3-Methyl-2-äthyl-benzthiazoleniumperchlorat (VI; $R = CH_3$,

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1664 (1931).

$R' = \text{CH}_3$). Letzteres wird von W. König und Mitarbeitern (a. a. O.) als schwach gelb mit dem Schmp. 137° beschrieben. In geringer Abweichung von den Literaturangaben und unter Zurückgreifen auf die bei der Herstellung der anderen Salze gemachten Erfahrungen wurde ein fast farbloses krystallines Perchlorat vom Schmp. $199\text{--}201^\circ$ erhalten (vgl. Versuchsteil).

Die auffallend schlechte Reaktionsfähigkeit der Thiazolone mit Grignardschen Reagenzien kann dadurch erklärt werden, daß diese Verbindungen nicht nur als Ketone, sondern auch als Säureamide aufgefaßt werden können und auch wohl entsprechend zu reagieren vermögen.

Wie sich nun im folgenden zeigte, sind die zugehörigen Carbinole der Perchlorate nicht erhältlich. Versetzt man die Salzlösung in Aceton oder Methanol mit Alkali, nimmt die ursprünglich farblose Lösung eine intensiv gelbe Farbe an. Die Lösungsfarbe der Salze in Pyridin ist — in beiden Fällen von zwei Ausnahmen abgesehen — ebenfalls gelb. Bei Wasserzusatz fällt die gelbe Verbindung aus. Sie stellt das Äthylene dar. Folgende Äthylene wurden isoliert:



Da sich, wie erwähnt, aus den Pyridinlösungen der Salze und aus denen in Methanol oder Aceton mit Alkali die Äthylene isolieren lassen, dürfte es zulässig sein, aus der Farbe der

Lösungen der in Pyridin gelösten Salze auf die der Äthylene zu schließen.

In Pyridin lösen sich das 3-(p-Anisyl)-2-methyl-naphthiazoleniumperchlorat (XIII; $R=p-C_6H_4 \cdot OCH_3$, $R'=H$) grünstichig-gelb, das 3-(p-Oxyphenyl)-2-benzyl-naphthiazoleniumperchlorat (XIII; $R=p-C_6H_4 \cdot OH$, $R'=C_6H_5$) gelb, das 3-Methyl-2-benzyl-benzthiazoleniumperchlorat (VI; $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$) farblos und schließlich das 3-Methyl-2-äthyl-benzthiazoleniumperchlorat (VI; $R=CH_3$, $R'=CH_3$) wiederum gelb. Die Verbindungen konnten wegen ihrer Leichtlöslichkeit in organischen Solventien nicht rein erhalten werden.

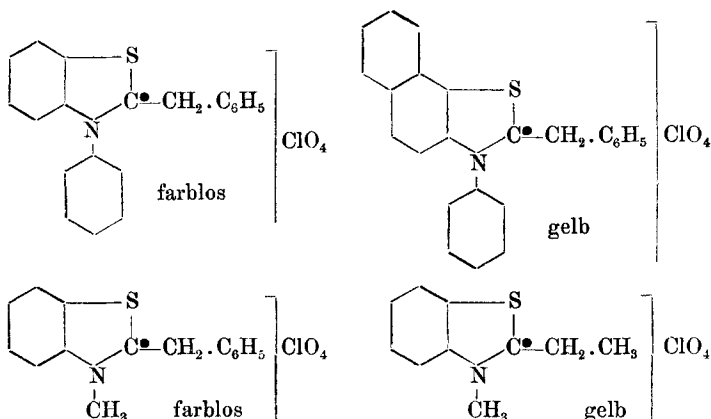
Interessant ist der Befund, daß sich das 3-Phenyl-2-benzyl-benzthiazoleniumperchlorat (VI; $R=C_6H_5$, $R'=C_6H_5$) und das 3-Methyl-2-benzyl-benzthiazoleniumperchlorat (VI; $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$) farblos in Pyridin lösen. Erstere Verbindung wurde isoliert und analysiert.

Die Erklärung hierfür ist die, daß die Polarisierung zwischen den beiden Äthylen-C-Atomen nicht groß genug ist, um schon im Sichtbaren zu absorbieren. Kleine Änderungen im Bau der Moleküle, z. B. Übergang vom Benz- zum Naphthiazolinderivat bewirken Vergrößerung des Dipolmoments durch einseitige Positivierung des Äthylen-C-Atoms im Heterocyclus. Die gleiche Wirkung kann durch Negativierung des anderen Äthylen-C-Atoms hervorgerufen werden, z. B. durch Ersatz von Phenyl durch Methyl, wie es die Lösungsfarben in Pyridin von 3-Methyl-2-benzyl-benzthiazoleniumperchlorat (VI; $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$) und dessen 2-Äthyl-Homologem (VI; $R=CH_3$, $R'=CH_3$) zeigen. (Vgl. nachstehende Formeln auf S. 8.)

Die Lösungsfarben sämtlicher Äthylene in Eisessig und konz. H_2SO_4 sind farblos, da hierbei die farblosen Salze entstehen.

Der basische Charakter des Thiazolteils ist verschieden stark ausgeprägt. So zerfallen in gewöhnlichem Aceton oder Methanol unter schwacher Gelbfärbung, d. h. teilweiser Bildung von Äthylen, das 3-(p-Anisyl)-2-methyl-naphthiazoleniumperchlorat (XIII; $R=p-C_6H_4 \cdot OCH_3$, $R'=H$) und das 3-Methyl-2-äthyl-benzthiazoleniumperchlorat (VI; $R=CH_3$, $R'=CH_3$), während andere Salze in diesen Lösungsmitteln keine Zersetzung erleiden.

Lösungsfarben in Pyridin:



Die ursprüngliche Aufgabe, Thiazolderivate mit denen des Pyridins zu vergleichen, mußte aufgegeben werden, als sich herausstellte, daß die Thiazolone mit Phenylmagnesiumbromid nicht in Reaktion zu den gewünschten Salzen zu bringen waren, und andererseits die Salze mit dem Benzylrest in der Seitenkette keine Carbinole zu bilden vermochten.

Obwohl es wahrscheinlich ist, daß die dargestellten Naphthiazoline 1,2-Derivate sind, wurde ein Konstitutionsbeweis hierüber nicht erbracht. Wie A. W. Hofmann¹⁾ beim Benzthiazol angibt, erhält man durch Kalischmelze o-Aminothiophenol bzw. das Disulfid und Ameisensäure. Bei den vorliegenden Stoffen müßte ein N-substituiertes- β -naphthylamin entstehen mit einer HS-Gruppe in Stellung 1 oder 3 des Naphthalinkerns. Stoffe dieser Art sind in der Literatur noch nicht beschrieben, sie sind wohl auch schwer zugänglich.

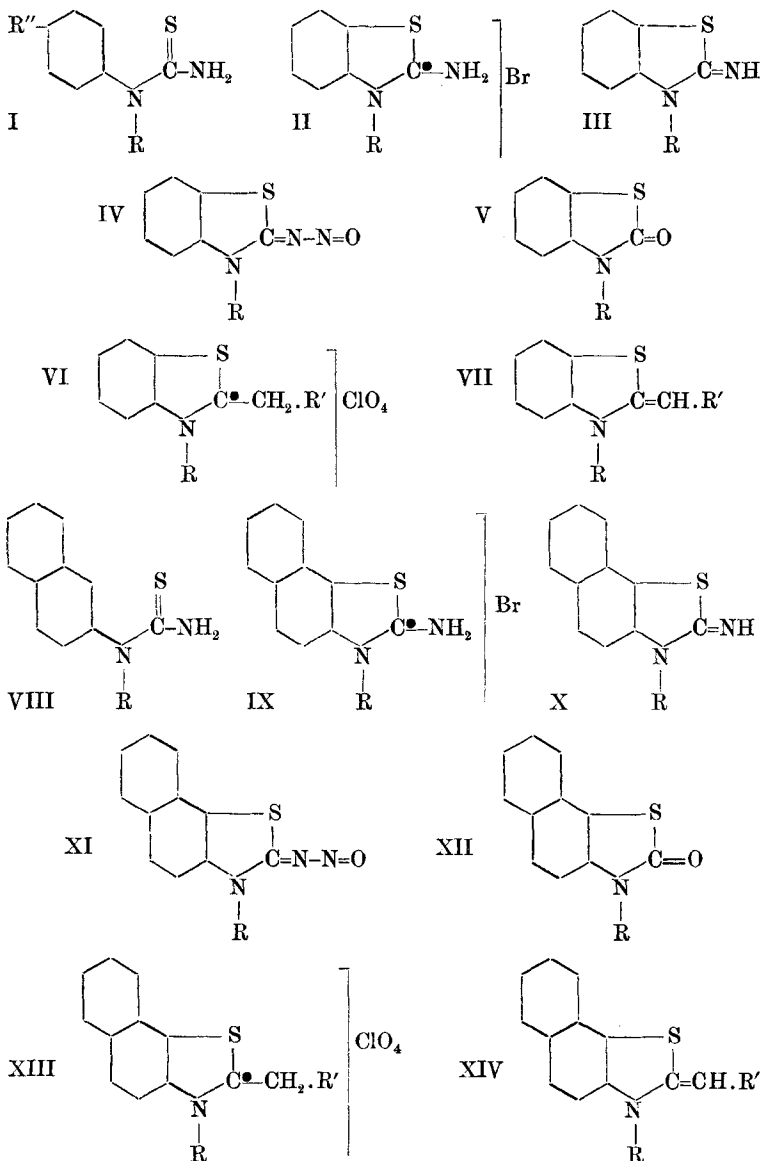
In der neueren Literatur sind verschiedentlich andere Wege zur Synthese von Thiazolonen und 2,3-Thiazolinen beschrieben worden. So kondensiert sich Phosgen mit o-Methyl-aminothiophenol wie W. H. Mills, L. M. Clark und I. A. Aeschlimann²⁾ angeben, zu 3-Methylbenzthiazolon(2). H. P. Lankelma und P. X. Sharnoff³⁾ kondensierten zahlreiche aliphatische und

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 18 (1880).

²⁾ J. chem. Soc., London **1923**, 2366.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **53**, 2654 (1931).

aromatische Aldehyde mit 2-Amino-4-chlor-thiophenolchlorhydrat und erhielten 2,3-Thiazoline, die am Kohlenstoffatom 2 Methyl-, Äthyl- und Phenylgruppen trugen.



Versuchsergebnisse

A. Reihe des 3-Phenyl-4,5-(2',1'-benzo)-thiazolins

N,N-Diphenylthioharnstoff (I; $R = C_6H_5$, $R' = H$)

In eine Lösung von 82 g Diphenylamin in 250 ccm Chlorbenzol leitet man bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein, wobei das Hydrochlorid ausfällt. Man gibt 46 g scharf getrocknetes NH_4SCN zu und rührt 5 Stunden bei $110-120^\circ$. Man stellt über Nacht in den Eisschrank, filtriert, wäscht mit wenig eiskaltem Chlorbenzol, dann mit Methanol. Zum Herauslösen anorganischer Bestandteile — NH_4Cl und NH_4SCN — suspendiert man in Wasser. Ausbeute 43 g eines fast farblosen Produktes. Aus Isobutanol farblose Nadeln. Schmp. 210° u. Zers.

33,08 mg Subst.: 82,66 mg CO_2 , 16,70 mg H_2O . — 4,48 mg Subst.: 0,478 ccm N (22° , 754 mm).

$C_{13}H_{12}N_2S$	Ber. C 68,38	H 5,30	N 12,28
	Gef. „ 68,15	„ 5,64	„ 12,26

3-Phenyl-2-imino-benzthiazolin (III; $R = C_6H_5$)

Man suspendiert durch Rühren 34 g N,N-Diphenylthioharnstoff (I; $R = C_6H_5$, $R' = H$) in 150 ccm Chloroform und läßt unter Kühlung langsam 24 g Brom in 50 ccm $CHCl_3$ zutropfen. Während der Zugabe des Broms tritt Lösung ein und bald beginnt Entwicklung von HBr unter Wiederausscheidung von Substanz. Nach 2-stündigem Stehen destilliert man das Lösungsmittel ab und krystallisiert das zurückbleibende gelbliche Salz aus etwa $\frac{3}{4}$ Liter heißem Wasser mit Tierkohle um. Aus der im Filter zurückbleibenden grünen Schmiere kann N,N-Diphenylthioharnstoff zurückgewonnen werden.

Das Iminbromid (II; $R = C_6H_5$) wird zur Reinigung mehrmals aus Methanol-Äther umgelöst. Die farblosen kleinen Nadeln oder Schuppen schmelzen bei 272° u. Zers.

39,40 mg Subst.: 73,27 mg CO_2 , 13,92 mg H_2O . — 10,01 mg Subst.: 0,801 ccm N (20° , 754 mm).

$C_{13}H_{10}N_2S \cdot HBr$	Ber. C 50,80	H 3,61	N 9,12
	Gef. „ 50,77	„ 3,95	„ 9,26

Zur Herstellung der freien Base aus dem Iminbromid versetzt man die Lösung des letzteren in Wasser mit konz.

Ammoniak. Ausbeute an Rohprodukt 23 g. Durch Umkrystallisieren aus Mittelligroin bekommt man farblose Nadeln vom Schmp. 74—75°.

39,76 mg Subst.: 100,28 mg CO₂, 16,22 mg H₂O. — 7,22 mg Subst.: 0,778 ccm N (19°, 753 mm).

C ₁₃ H ₁₀ N ₃ S	Ber. C 68,98	H 4,46	N 12,39
	Gef. „ 68,78	„ 4,57	„ 12,48

3-Phenyl-2-(nitrosimino)-benzthiazolin (IV; R=C₆H₅)

23 g des Imins (III; R=C₆H₅) werden in 250 ccm Eisessig bei 15—20° unter Rühren und Wasserkühlung mit 30 g einer NaNO₂-Lösung 1:2 tropfenweise versetzt. Nach kurzer Zeit ist ein Brei orangeroter, seidiger Nadelchen entstanden. Ausbeute 20 g. Die Verbindung ist leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Zur Reinigung löst man in wenig Benzol und versetzt mit dem 5-fachen Volumen Äther. Man erhält orangerote Nadelchen, die bei 141° verpuffen. Bei schnellem Erhitzen liegt der Zersetzungspunkt einige Grade höher.

6,38 mg Subst.: 0,915 ccm N (21°, 753 mm).

C ₁₃ H ₉ ON ₃ S	Ber. N 16,47	Gef. N 16,50
--	--------------	--------------

3-Phenyl-benzthiazolon(2) (V; R=C₆H₅)

In einem 500 ccm Rundkolben erhitzt man 150 ccm Xylol bis nahe an den Siedepunkt. Unter Lüften des Kühlers gibt man portionsweise 20 g Nitrosimin (IV; R=C₆H₅) zu. Die anfangs blutrote Lösung wird bald unter lebhafter Gasentwicklung farblos. Da die Wärmetönung der Reaktion groß ist, findet die Zersetzung ohne äußere Wärmezufuhr statt. Das Lösungsmittel wird größtenteils abdestilliert, der Rest im Vakuum entfernt. Der Rückstand ist nach einigen Stunden krystallin erstarrt. Beim Umkrystallisieren ans Mittelligroin erhält man farblose Nadeln, die bei 81—82° schmelzen. Ausbeute 16 g. Verbindet man mit dem Entfernen des Xylols eine Vakuumdestillation, erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu harten Krystallen erstarrt. Sdp._{16 mm} 227°. Schmelzpunkt 81—82°.

Das Thiazolon bildet kein Oxim oder Semicarbazon.

35,69 mg Subst.: 89,61 mg CO₂, 13,28 mg H₂O. — 8,58 mg Subst.:
0,470 ccm N (21°, 753 mm).

C ₁₃ H ₉ ONS	Ber. C 68,68	H 3,99	N 6,17
	Gef. „ 68,48	„ 4,15	„ 6,29

3-Phenyl-2-benzyl-benzthiazoleniumperchlorat

(VI; R=C₆H₅, R'=C₆H₅)

Aus 3,8 g Benzylchlorid, 0,75 g Mg und 25 ccm Äther bereitet man das Grignardsche Reagens, zu dem man die Lösung von 2,3 g 3-Phenyl-benzthiazolon(2) (V; R=C₆H₅) in 50 ccm Benzol gibt. Man erhitzt 3 Stunden am Rückfluß, zersetzt nach 1-stündigem Stehen mit Eis-NH₄Cl, trocknet das Äther-Benzol-Gemisch mit CaCl₂ und versetzt dann tropfenweise mit HClO₄. Nach wenigen Augenblicken fällt das kristalline Perchlorat, 2,6 g, aus. Die Verbindung löst sich farblos in Methanol und Aceton, ganz schwach gelbstichig in Pyridin. Aus Eisessig farblose Nadeln, die unter Zersetzung bei 216 bis 217° schmelzen.

313,6 mg Subst.: 112,8 mg AgCl. — 6,95 mg Subst.: 0,223 ccm N (19°, 759 mm).

C ₂₀ H ₁₅ NS.HClO ₄	Ber. Cl 8,83	N 3,49	Gef. Cl 8,89	N 3,74
--	--------------	--------	--------------	--------

3-Phenyl-2-benzal-benzthiazolin (VII; R=C₆H₅, R'=C₆H₅)

Man löst 3-Phenyl-2-benzyl-benzthiazoleniumperchlorat (VI; R=C₆H₅, R'=C₆H₅) in Aceton oder Methanol, versetzt mit konz. Ammoniak im Überschuß und gießt dann in viel Wasser. Man kann auch in Pyridin lösen und mit Wasser versetzen. Die Verbindung löst sich in sämtlichen organischen Lösungsmitteln spielend, so daß sie nur durch Umfällen aus Aceton mit Wasser zu reinigen ist. So wird eine fast farblose, ganz schwach gelbstichige Substanz vom Schmp. 129 bis 131° u. Zers. erhalten. Die Lösungen in Eisessig und konz. H₂SO₄ sind farblos, die Chloroformlösung addiert Brom in der Kälte.

36,16 mg Subst.: 105,46 mg CO₂, 16,58 mg H₂O. — 9,36 mg Subst.:
0,382 ccm N (20°, 757 mm).

C ₂₀ H ₁₅ NS	Ber. C 79,68	H 5,02	N 4,65
	Gef. „ 79,54	„ 5,13	„ 4,74

B. Reihe des 3-Phenyl-4,5-(2',1'-naphtho)-thiazolins

N,N-(β -Naphthyl)-phenyl-thioharnstoff (VIII; $R=C_6H_5$)

Man löst 110 g N-Phenyl- β -naphthylamin in der Wärme in 400 ccm Chlorbenzol und verfährt unter Zusatz von 46 g NH_4SCN wie bei I ($R=C_6H_5$, $R''=H$) beschrieben. Ausbeute 35 g. Aus Isobutanol oder Chlorbenzol weiße verfilzte Nadelchen vom Schmp. 224° u. Zers.

35,75 mg Subst.: 95,95 mg CO_2 , 16,69 mg H_2O . — 7,18 mg Subst.: 0,635 ccm N (19° , 754 mm).

$C_{17}H_{14}N_2S$	Ber. C 73,33	H 5,07	N 10,07
	Gef. „ 73,20	„ 5,22	„ 10,25

3-Phenyl-2-imino-naphthiazolin (X; $R=C_6H_5$)

Das Iminbromid (IX; $R=C_6H_5$) wird analog II ($R=C_6H_5$) durch Zutropfen von 24 g Br in 50 ccm $CHCl_3$ zu einer Suspension von 44 g Thioharnstoff VIII ($R=C_6H_5$) in 150 ccm $CHCl_3$ erhalten. Zur Reinigung wird es in wenig Methanol gelöst und durch Zusatz von Äther wieder gefällt. Weiße Nadeln, Schmp. 278° u. Zers. Das Präparat verfärbt sich schon weit unterhalb des Schmelzpunktes.

30,38 mg Subst.: 63,49 mg CO_2 , 10,59 mg H_2O . — 6,76 mg Subst.: 0,463 ccm N (19° , 754 mm).

$C_{17}H_{12}N_2S.HBr$	Ber. C 57,13	H 3,67	N 7,85
	Gef. „ 57,00	„ 3,90	„ 7,93

Die Darstellung des Imins erfolgt wie bei III ($R=C_6H_5$) beschrieben. Die freie Base fällt nach dem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin in farblosen Schuppen vom Schmelzpunkt $134-135^{\circ}$ u. Zers. an. Ausbeute 97%, bezogen auf den Thioharnstoff.

37,90 mg Subst.: 102,43 mg CO_2 , 15,70 mg H_2O . — 7,30 mg Subst.: 0,650 ccm N (20° , 754 mm).

$C_{17}H_{12}N_2S$	Ber. C 73,87	H 4,38	N 10,14
	Gef. „ 73,71	„ 4,64	„ 10,29

3-Phenyl-2-(nitrosimino)-naphthiazolin (XI; $R=C_6H_5$)

Aus 28 g 3-Phenyl-2-imino-naphthiazolin (X; $R=C_6H_5$) in 250 ccm Eisessig und 10 g $NaNO_2$ in 20 ccm H_2O erhält man

29 g Nitrosimin (vgl. IV; $R = C_6H_5$). Aus Benzol-Petroläther orangegelbe Nadelchen, die bei 156° verpuffen.

5,43 mg Subst.: 0,655 ccm N (20° , 755 mm).

$C_{17}H_{11}ON_3S$ Ber. N 13,77 Gef. N 13,96

3-Phenyl-naphthiazolon(2) (XII; $R = C_6H_5$)

31 g 3-Phenyl-2-(nitrosimino)-naphthiazolin (XI; $R = C_6H_5$) werden in 200 ccm Xylol bei Siedetemperatur zersetzt. Man entfernt $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels und kühlt, wobei das Thiazolon — insgesamt 26 g — auskristallisiert. Aus hochsiedendem Ligroin farblose Nadeln. Schmp. $144-145^\circ$.

42,77 mg Subst.: 115,47 mg CO_2 , 15,68 mg H_2O . — 7,43 mg Subst.: 0,318 ccm N (19° , 756 mm).

$C_{17}H_{11}ONS$	Ber. C 73,60	H 4,00	N 5,05
	Gef. „ 73,63	„ 4,10	„ 4,98

3-Phenyl-2-benzyl-naphthiazoleniumperchlorat (XIII; $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5$)

Mit 2,8 g 3-Phenyl-naphthiazolon(2) (XII; $R = C_6H_5$) und Benzyl-magnesium-chlorid verfährt man wie bei VI ($R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5$) und erhält das Perchlorat aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. $227-229^\circ$ u. Zers. Es löst sich in Methanol, Aceton und konz. H_2SO_4 farblos, in Pyridin mit gelber Farbe. Ausbeute 3,8 g.

311,1 mg Subst.: 98,2 mg AgCl. — 7,38 mg Subst.: 0,209 ccm N (18° , 758 mm).

$C_{24}H_{17}NS.HClO_4$ Ber. Cl 7,85 N 3,10 Gef. Cl 7,81 N 3,31

3-Phenyl-2-benzal-naphthiazolin (XIV; $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5$)

Man löst das 3-Phenyl-2-benzyl-naphthiazoleniumperchlorat (XIII; $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5$) in Aceton, versetzt mit konz. Ammoniak und gießt in viel Wasser. Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Trotz mehrmaligen Umfällens aus Aceton mit Wasser wurde keine schmelzpunkt-reine Substanz gewonnen (65° Zusammenfallen; 80° teilweises Sintern und trübe Schmelze; 108° Durchschmelzen und Klarwerden). Das Produkt war von gelber Farbe, löste sich in Eisessig und konz. H_2SO_4 farblos. Brom wird direkt addiert.

5,92 mg Subst.: 0,216 ccm N (20° , 757 mm).

$C_{24}H_{17}NS$ Ber. N 3,99 Gef. N 4,23

C. Reihe des 3-(p-Tolyl)-4,5-(2',1'-naphtho)-thiazolinsN,N-(β -Naphthyl)-(p-tolyl)-thioharnstoff(VIII; R = p-C₆H₄.CH₃)

Man löst 116 g N-(p-Tolyl)- β -naphthylamin¹⁾ in 400 ccm Chlorbenzol, leitet bis zur Sättigung HCl ein, wobei keine Ausfällung von Chlorhydrat eintritt. Nach Zusatz von 46 g NH₄SCN erhält man analog I (R = C₆H₅, R'' = H) 69 g eines fast farblosen Körpers. Aus Äthanol oder Chlorbenzol farblose Nadeln vom Schmp. 193° u. Zers. Aus Isobutanol umgelöst schmilzt die Verbindung bei 176°, wird jedoch kurz oberhalb dieser Temperatur wieder fest, um bei 193° erneut zu schmelzen. Die bei 176° schmelzende Verbindung zeigt nach 24-stündigem Liegen direkt den Schmp. 193°.

32,30 mg Subst.: 87,23 mg CO₂, 16,84 mg H₂O. — 7,55 mg Subst.: 0,625 ccm N (19°, 757 mm).

C ₁₈ H ₁₆ N ₂ S	Ber. C 73,92	H 5,52	N 9,59
	Gef. „ 73,86	„ 5,83	„ 9,64

3-(p-Tolyl)-2-imino-naphthiazolin (X; R = p-C₆H₄.CH₃)

Aus 73 g Thioharnstoff (VIII; R = p-C₆H₄.CH₃) in 250 ccm CHCl₃ und 40 g Br in 50 ccm CHCl₃ erhält man das Iminbromid (vgl. II; R = C₆H₅). Es bildet aus Methanol-Äther farblose, stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 276° u. Zers.

33,96 mg Subst.: 72,32 mg CO₂, 13,38 mg H₂O. — 6,92 mg Subst.: 0,458 ccm N (19°, 757 mm).

C ₁₈ H ₁₄ N ₂ S.HBr	Ber. C 58,20	H 4,07	N 7,55
	Gef. „ 58,07	„ 4,41	„ 7,71

Zur Gewinnung der Base wird die wäßrige, heiße Lösung des Salzes mit konz. Ammoniak versetzt. Durch Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin werden farblose Blättchen vom Schmp. 129° erhalten. Ausbeute an Rohprodukt: 66 g, d. s. 91% d. Th., bezogen auf den Thioharnstoff.

34,31 mg Subst.: 93,33 mg CO₂, 15,35 mg H₂O. — 5,37 mg Subst.: 0,445 ccm N (18°, 760 mm).

C ₁₈ H ₁₄ N ₂ S	Ber. C 74,42	H 4,86	N 9,66
	Gef. „ 74,19	„ 5,01	„ 9,72

¹⁾ H. Th. Bucherer u. F. Seyde, J. prakt. Chem. [2] 75, 268 (1907).

3-(p-Tolyl)-2-(nitrosimino)-naphthiazolin
(XI; R=p-C₆H₄.CH₃)

58 g Imin (X; R=p-C₆H₄.CH₃) in 500 ccm Eisessig werden mit 17 g NaNO₂ in 35 ccm H₂O zur Reaktion gebracht (vgl. IV; R=C₆H₅). Ausbeute 60 g Nitrosimin. Aus Benzol-Petroläther gelborange Nadeln, die bei 144°, bei schnellem Erhitzen höher verpuffen. Beim Umkrystallisieren ist darauf zu achten, daß die Verbindung in der Kälte in Benzol gelöst wird, da sie sich beim Erwärmen teilweise zum Thiazolon zersetzt, und letztere Verbindung bei Zusatz von Petroläther ebenfalls ausfällt.

7,57 mg Subst.: 0,855 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₈H₁₃ON₃S Ber. N 13,17 Gef. N 13,25

3-(p-Tolyl)-naphthiazolon(2) (XII; R=p-C₆H₄.CH₃)

38 g Nitrosimin (XI; R=p-C₆H₄.CH₃) werden in 250 ccm Xylol bei Siedetemperatur zersetzt. Nach Entfernung von ²/₃ des Lösungsmittels wird das Produkt der Krystallisation überlassen. Ausbeute 24 g. Aus hochsiedendem Ligroin farblose Blättchen, die bei 170—171° schmelzen.

39,73 mg Subst.: 107,92 mg CO₂, 17,05 mg H₂O. — 9,94 mg Subst.: 0,430 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₈H₁₃ONS Ber. C 74,18 H 4,50 N 4,81
Gef. „ 74,08 „ 4,80 „ 5,07

3-(p-Tolyl)-2-benzyl-naphthiazoleniumperchlorat
(XIII; R=p-C₆H₄.CH₃, R'=C₆H₅)

Aus Grignard-Reagens und 2,9 g Thiazolon (XII; R=p-C₆H₄.CH₃) erhält man analog VI (R=C₆H₅, R'=C₆H₅) das Perchlorat, welches aus Eisessig farblose Krystalle ergibt, die bei 224—226° u. Zers. schmelzen. Die Lösungen in Methanol, Aceton, konz. H₂SO₄ sind farblos, in Pyridin rein gelb. Ausbeute 2,6 g.

301,9 mg Subst.: 93,0 mg AgCl. — 7,46 mg Subst.: 0,207 ccm N (19°, 756 mm).

C₂₅H₁₉NS.HClO₄ Ber. Cl 7,61 N 3,01 Gef. Cl 7,62 N 3,22

3-(p-Tolyl)-2-benzal-naphthiazolin
(XIV; R=p-C₆H₄.CH₃, R'=C₆H₅)

Man löst das Perchlorat (XIII; R=p-C₆H₄.CH₃, R'=C₆H₅) in Aceton, versetzt im Überschuß mit konz. Ammoniak und

gießt in viel Wasser. Die gelbe Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, nur durch Umfällen mit Aceton-Wasser einigermaßen rein erhältlich. Sie schmilzt bei 145 bis 147° u. Zers., löst sich in Eisessig und konz. H₂SO₄ farblos. Die Chloroformlösung addiert augenblicklich Brom.

33,90 mg Subst.: 102,02 mg CO₂, 16,58 mg H₂O. — 5,68 mg Subst.: 0,198 ccm N (19°, 757 mm).

C ₂₅ H ₁₉ NS	Ber. C 82,14	H 5,25	N 3,84
	Gef. „ 82,06	„ 5,47	„ 4,06

D. Reihe des 3-(p-Anisyl)-4,5-(2',1'-naphtho)-thiazolins

N-(p-Anisyl)-β-naphthylamin

Das Anisylderivat wurde nicht nach der Vorschrift von H. Th. Bucherer und F. Seyde¹⁾ hergestellt, sondern durch Methylieren des Oxykörpers.

In einem Dreihalskolben mit Quecksilberrührer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler suspendiert man durch Rühren 235 g fein pulverisierten p-Oxyphenyl-β-naphthylamins in 750 ccm Wasser. Unter Erwärmen auf dem Wasserbad und Durchleiten von Stickstoff läßt man eine konz. Lösung von 60 g NaOH und dann innerhalb einer Stunde 190 g Dimethylsulfat zutropfen. Nach Zugabe des Alkylierungsmittels rührt man noch 1/2 Stunde und säuert an. Das bei der Methylierung als Nebenprodukt auftretende Nerolin entfernt man mit Wasserdampf, destilliert dann im Vakuum. Siedepunkt_{13 mm} 261°. Das farblose Destillationsprodukt hat nach Umkrystallisieren aus Methanol den Schmp. 104°. Die Verbindung zeigt mit dem nach der Buchererschen Vorschrift (a. a. O.) erhaltenen im Mischschmelzpunkt keine Depression.

N,N-(β-Naphthyl)-(p-anisyl)-thioharnstoff

(VIII; R=p-C₆H₄.OCH₃)

In die Lösung von 125 g N-(p-Anisyl)-β-naphthylamin in 500 ccm Chlorbenzol leitet man bis zur Sättigung HCl, fügt 46 g NH₄SCN zu und rührt 6 Stunden bei 110°. Dann sättigt man wiederum mit HCl und rührt 4 Stunden. Das Einleiten wird schließlich ein drittes Mal wiederholt, dann noch 2 Stdn.

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 75, 273 (1907).

gerührt. Aufarbeitung wie bei I ($R = C_5H_6$, $R'' = H$). Ausbeute 71 g. Aus Äthanol, Isobutanol oder Chlorbenzol, farblose Nadeln vom Schmp. 216° u. Zers.

35,86 mg Subst.: 91,75 mg CO_2 , 17,55 mg H_2O . — 7,32 mg Subst.: 0,578 ccm N (19° , 760 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2S$	Ber. C 70,08	H 5,23	N 9,09
	Gef. „ 69,78	„ 5,48	„ 9,23

3-(p-Anisyl)-2-imino-naphthiazolin (X; $R = p-C_6H_4.OCH_3$)

Zu 68 g Thioharnstoff (VIII; $R = p-C_6H_4.OCH_3$) in 225 ccm $CHCl_3$ läßt man unter Rühren und Kühlen 36 g Br in 75 ccm $CHCl_3$ fließen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rest im Vakuum entfernt. Das Iminbromid (IX; $R = p-C_6H_4.OCH_3$) löst sich in Chloroform, Dioxan, Aceton, Methanol. Aus Methanol-Äther farblose Stäbchen vom Schmp. 284° u. Zers.

36,93 mg Subst.: 75,24 mg CO_2 , 13,75 mg H_2O . — 5,96 mg Subst.: 0,380 ccm N (20° , 760 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2S.HBr$	Ber. C 55,80	H 3,91	N 7,24
	Gef. „ 55,57	„ 4,17	„ 7,43

Zur Abspaltung der Säure suspendiert man das fein pulverisierte Bromid in Wasser und versetzt in der Hitze mit konz. Ammoniak.

Man erhält 65 g Rohprodukt, d. s. 95% d. Th. bezogen auf den Thioharnstoff. — Zur Herstellung der Base kann man auch in Methanol lösen und säurebindende Mittel wie NaOH oder Pyridin zugeben.

Die Base löst sich schwer in hochsiedendem Ligroin, leicht in Aceton und Dioxan. Auf Wasserzusatz krystallisieren winzige farblose Nadelchen vom Schmp. $181-182^{\circ}$.

32,62 mg Subst.: 84,17 mg CO_2 , 14,05 mg H_2O . — 6,94 mg Subst.: 0,545 ccm N (20° , 760 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2S$	Ber. C 70,53	H 4,61	N 9,15
	Gef. „ 70,37	„ 4,82	„ 9,15

3-(p-Anisyl)-2-(nitrosimino)-naphthiazolin
(XI; $R = p-C_6H_4.OCH_3$)

Aus 38 g Imin (X; $R = p-C_6H_4.OCH_3$) in 200 ccm Eisessig und 10 g $NaNO_2$ in 25 ccm Wasser erhält man analog IV ($R = C_6H_5$) das Nitrosimin. Ausbeute 37 g. Zur Reinigung stellt man eine

in der Kälte gesättigte Benzollösung her, aus der bei Zusatz von Petroläther gelbbraune Nadeln ausgeschieden werden. Diese verpuffen bei 145°, bei schnellem Erhitzen höher.

5,18 mg Subst.: 0,565 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2S$ Ber. N 12,54 Gef. N 12,71

3-(p-Anisyl)-naphthiazolon(2) (XII; R = p-C₆H₄.OCH₃)

37 g des Nitrosimins (XI; R = p-C₆H₄.OCH₃) werden in 220 ccm Xylol bei Siedetemperatur zersetzt. Man verdampft die Hälfte des Lösungsmittels. Beim Erkalten krystallisiert das Thiazolon aus. Ausbeute 28 g. Ein reines Produkt vom Schmp. 157—158° erhält man durch Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin.

32,92 mg Subst.: 84,53 mg CO₂, 12,67 mg H₂O. — 7,89 mg Subst.: 0,310 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{18}H_{18}O_2NS$ Ber. C 70,32 H 4,27 N 4,56
Gef. „ 70,03 „ 4,31 „ 4,58

3-(p-Anisyl)-2-benzyl-naphthiazoleniumperchlorat
(XIII; R = p-C₆H₄.OCH₃, R' = C₆H₅)

Zu dem Grignard-Reagens fügt man wie bei VI (R = C₆H₅, R' = C₆H₅) beschrieben 3,1 g Thiazolon (XII; R = p-C₆H₄.OCH₃). Man erhält aus Eisessig farblose Nadeln des Perchlorats vom Schmp. 207—210° u. Zers. Die Lösungsfarbe in Pyridin ist gelb. Die Lösungen in Methanol, Aceton und konz. H₂SO₄ sind farblos. Ausbeute 3,3 g.

252,1 mg Subst.: 73,9 mg AgCl. — 10,20 mg Subst.: 0,266 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{25}H_{19}ONS.HClO_4$ Ber. Cl 7,36 N 2,91 Gef. Cl 7,25 N 2,95

3-(p-Anisyl)-2-benzal-naphthiazolin
(XIV; R = p-C₆H₄.OCH₃, R' = C₆H₅)

Man löst das Perchlorat (XIII; R = p-C₆H₄.OCH₃, R' = C₆H₅) in Methanol oder Aceton und versetzt mit konz. Ammoniak. Nach längerem Stehen krystallisieren gelbe Nadeln. Zur Reinigung löst man in wenig Äthanol, versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Gelbe Nadeln, vom Schmp. 153—154° die in organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind. Das Äthylen löst sich farblos in Eisessig und konz. H₂SO₄. Brom wird in Chloroformlösung sofort addiert.

Man erhält das Äthylen auch durch Lösen des Perchlorats in Pyridin und Wasserzusatz.

33,96 mg Subst.: 97,74 mg CO₂, 15,69 mg H₂O. — 6,27 mg Subst.: 0,210 ccm N (22°, 745 mm).

C ₂₅ H ₁₉ ONS	Ber. C 78,69	H 5,02	N 3,67
	Gef. „ 78,49	„ 5,17	„ 3,80

3-(p-Anisyl)-2-methyl-naphthiazoleniumperchlorat (XIII; R = p-C₆H₄.OCH₃, R' = H)

Man läßt auf das Thiazolon (XII; R = p-C₆H₄.OCH₃) 1/2 Stunde Methyl-magnesium-jodid einwirken (Verhältnis 1 : 3, vgl. VI; R = C₆H₅, R' = C₆H₅). Beim Aufarbeiten fallen geringe Mengen eines krystallinen Perchlorates an. Aus Eisessig-äther farblose Nadeln. Schmp. 233—235° u. Zers. Die Lösungen in Eisessig und konz. H₂SO₄ sind farblos, die in Pyridin gelbgrün, in Aceton und Methanol schwach gelbstichiggrün.

5,15 mg Subst.: 0,163 ccm N (17°, 785 mm).

C ₁₉ H ₁₅ ONS.HClO ₄	Ber. N 3,45	Gef. N 3,72
---	-------------	-------------

E. Reihe des 3-Äthyl-4,5-(2',1'-naphtho)-thiazolins

3-Äthyl-naphthiazolon(2) (XII; R = C₂H₅)

Das Thiazolon wird nach den Angaben von W. König und Mitarbeitern¹⁾ erhalten. Sdp._{14 mm} 234°. Schmp. 134—135° im Gegensatz zu den Angaben der erwähnten Autoren, die ihn bei 124° ermittelten.

34,00 mg Subst.: 84,61 mg CO₂, 15,03 mg H₂O. — 6,68 mg Subst.: 0,360 ccm N (21°, 756 mm).

C ₁₃ H ₁₁ ONS	Ber. C 68,07	H 4,84	N 6,11
	Gef. „ 67,87	„ 4,95	„ 6,22

3-Äthyl-2-benzyl-naphthiazoleniumperchlorat (XIII; R = C₂H₅, R' = C₆H₅)

2,3 g Thiazolon (XII; R = C₂H₅) in 50 ccm Benzol werden mit Benzyl-magnesium-chlorid vergrignardiert (vgl. VI; R = C₆H₅, R' = C₆H₅). Ausbeute 1,8 g. Aus Eisessig farblose Sternchen. Schmp. 207—208° u. Zers. Die Lösung des Perchlorates in Methanol, Eisessig, Aceton, konz. H₂SO₄ ist farblos, in Pyridin gelb.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1671 (1931).

292,6 mg Subst.: 104,4 mg AgCl. — 6,57 mg Subst.: 0,213 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{20}H_{17}NS \cdot HClO_4$ Ber. Cl 8,78 N 3,47 Gef. Cl 8,82 N 3,73

3-Äthyl-2-benzal-naphthiazolin (XIV; $R = C_2H_5, R' = C_6H_5$)

Zur Lösung des Perchlorates (XIII; $R = C_2H_5, R' = C_6H_5$) in Aceton gibt man konz. Ammoniak. Unter Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung tritt Krystallisation ein. Zur Reinigung wird in Aceton gelöst, mit wenig Wasser versetzt. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 175—176° u. Zers. Die Verbindung löst sich in Eisessig und konz. H_2SO_4 farblos, addiert in Chloroform gelöst leicht Brom.

32,82 mg Subst.: 95,07 mg CO_2 , 17,34 mg H_2O . — 5,05 mg Subst.: 0,208 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{20}H_{17}NS$	Ber. C 79,16	H 5,65	N 4,62
	Gef. „ 79,00	„ 5,91	„ 4,81

F. Reihe des 3-Methyl-4,5-(2',1'-benzo)-thiazolins

3-Methyl-benzthiazolon(2) (V; $R = CH_3$)

Man erhält das Thiazolon nach der Vorschrift von E. Besthorn¹⁾. Die Aufbereitung wird vereinfacht, wenn man an Stelle der Wasserdampfdestillation eine Vakuumdestillation des nach dem Entfernen des Xylols hinterbleibenden Rückstandes durchführt. $Sdp_{-14\text{ mm}} = 164^\circ$. Eine Probe des erstarrten Produktes zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Mittelligroin den Schmelzpunkt 76°.

3-Methyl-2-benzyl-benzthiazoleniumperchlorat
(VI; $R = CH_3, R' = C_6H_5$)

Das Perchlorat wird von W. König und Mitarbeitern²⁾ beschrieben.

Man bereitet aus 1,5 g Mg, 7,6 g Benzylchlorid, 35 ccm Äther das Grignardsche Reagens, fügt dazu die Lösung von 3,3 g Thiazolon (V; $R = CH_3$) in 60 ccm Benzol. Man erhitzt 3 Stunden, zersetzt nach einer weiteren Stunde mit $Eis-NH_4Cl$, trocknet mit $CaCl_2$, versetzt mit $HClO_4$, wobei ein krystalliner Niederschlag entsteht, der aus Aceton oder Eisessig umkrystalli-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1523 (1910).

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1672 (1931).

siert werden kann. Die farblosen Prismen schmelzen bei 168—169° u. Zers., während König und Mitarbeiter 146° angeben. Ausbeute 1,4 g.

Die Lösung des Perchlorates in Methanol, Aceton, Eisessig und konz. H_2SO_4 ist farblos, in Pyridin ganz schwach gelbstichig.

297,4 mg Subst.: 8,73 ccm 0,1 n- $AgNO_3$. — 6,53 mg Subst.: 0,248 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{15}H_{13}NS.HClO_4$ Ber. Cl 10,44 N 4,13 Gef. Cl 10,41 N 4,31

Das Äthylene konnte nicht schmelzpunktsrein erhalten werden.

3-Methyl-2-äthyl-benzthiazoleniumperchlorat

(VI; $R=CH_3$, $R'=CH_3$)

Es wurde versucht, diese Verbindung nach den Angaben von W. König und Mitarbeitern¹⁾ herzustellen. Trotz mehrmaliger Ansätze konnten nur einmal Spuren der beschriebenen Verbindung vom Schmp. 136—137° erhalten werden. Da beim Lösen dieser gelben Verbindung in Eisessig und Versetzen mit wasserfreier $HClO_4$ — aus 70 %-iger Säure mit Acetanhydrid unter Eiskühlung erhalten — die Lösung farblos wird, lag die Vermutung nahe, daß das beschriebene Produkt durch das Äthylene verunreinigt war, da es in wäßrigem Medium hergestellt wurde.

Zur Herstellung des reinen Salzes wurde folgendermaßen verfahren: Aus 2,5 g Mg, 10,9 g Äthylbromid und 70 ccm Äther wurde das Grignard-Reagens bereitet, zu dem tropfenweise eine Lösung von 8,2 g Thiazolon (V; $R=CH_3$) in 100 ccm Benzol gegeben wurde. Man erhitzte 2 Stunden und zersetzte nach kurzem Stehen mit Eis- NH_4Cl . Die gelbbraune ätherisch-benzolische Lösung wurde scharf getrocknet und mit wasserfreier $HClO_4$ versetzt. Dabei scheidet sich ein Öl ab, das erst nach mehrtägigem Stehen vollkommen erstarrt ist. Ausbeute 2,7 g. Zur Reinigung wird die grünlich-braune Substanz in 5 ccm Eisessig in der Kälte 2—3-mal gewaschen und schließlich mehrmals aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Schwach silbergrau-glänzende Nadeln. Schmp. 199—201° unter

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1672 (1931).

lebhafter Zersetzung. Die Verbindung löst sich in Eisessig und konz. H_2SO_4 farblos, in Pyridin mit intensiv gelber Farbe, in Aceton und Methanol schwach gelb.

Die Substanz ist äußerst explosiv. Eine Halogenbestimmung nach Carius war nicht möglich. Das Salz wurde mit viel Soda-Pottasche in einem Platintiegel zur Hydrolyse mit Wasser angefeuchtet und nach einigem Stehen mit kleiner Flamme langsam geschmolzen.

35,65, 85,80 mg Subst.: 1,29, 2,98 ccm 0,1 n- AgNO_3 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS}\cdot\text{HClO}_4$ Ber. Cl 12,77 Gef. Cl 12,83, 12,32

Das entsprechende Äthylen konnte nicht isoliert werden.

G. Reihe des 3-(p-Oxyphenyl)-4,5-(2',1'-naphtho)-thiazolins

Versuche zur Herstellung von N,N-(β -Naphthyl)-p-oxyphenyl-thioharnstoff aus N-(p-Oxyphenyl)- β -naphthylamin scheiterten

3-(p-Oxyphenyl)-naphthiazolon(2) (XII; $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$)

Man löst 6,2 g des Methyläthers (XII; $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$) in 50 ccm Eisessig, versetzt mit 5 ccm HJ-Eisessig-Lösung ($D = 1,96$), erhitzt 3 Stunden und gießt nach dem Erkalten in Wasser. Der Filtrerrückstand wird in der Kälte in 100 ccm H_2O , 20 ccm Methanol und 1,5 g KOH unter Schütteln gelöst. Man leitet in das klare Filtrat CO_2 , wobei das Phenol ausfällt. Ausbeute 5,7 g. Die Verbindung ist schwer löslich in Ligroin, Benzol und dessen Homologen, leichter in Anisol, leicht in Methanol und Äthanol. Aus 85%igem Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 214—215°. Die Lösungen in konz. H_2SO_4 und wäßrigem Alkali sind farblos.

47,77 mg Subst.: 121,63 mg CO_2 , 17,12 mg H_2O .¹⁾ — 50,40 mg Subst.: 2,12 ccm N (22°, 755 mm)²⁾.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$	Ber. C 69,59	H 3,78	N 4,78
	Gef. „ 69,44	„ 4,01	„ 4,84

3-(p-Oxyphenyl)-2-benzyl-naphthiazolenium-perchlorat (XIII; $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$)

Zu dem Grignard-Reagens aus 1,3 g Mg, 6,3 g Benzylchlorid in 50 ccm Äther gibt man die Suspension von 2,9 g

¹⁾ Analyse von cand. chem. Rösseler.

²⁾ Analyse von cand. chem. Löhe.

Thiazolon (XII; $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{.OH}$) in 100 ccm Toluol, erhitzt 4 Stunden, destilliert den Äther ab, versetzt mit weiteren 50 ccm Toluol, erhält noch 2 Stunden im Sieden, läßt dann mehrere Stunden stehen. Man zersetzt mit $\text{Eis-NH}_4\text{Cl}$, trocknet, versetzt dann mit HClO_4 . Die Ausfällung wird oft erst nach mehrtägigem Stehen krystallin. Ausbeute 0,9 g. Zur Reinigung übergießt man mit 5 ccm Eisessig, erhitzt zum Sieden und filtriert nach dem Erkalten. Der Prozeß wird mehrmals wiederholt. Schließlich wird aus Eisessig, worin sich die Verbindung etwa zu 1% löst, umkrystallisiert. Fast farblose, kleine Prismen vom Schmp. $246\text{--}248^\circ$ u. Zers. Das Salz löst sich leicht in Nitrobenzol, schwerer in Eisessig und Aceton, es ist unlöslich in Dioxan. In konz. H_2SO_4 löst es sich farblos, in Pyridin gelb. Die Lösung in wäßrigem Alkali, dem man etwa 20% Aceton oder Methanol zufügt zur besseren Löslichkeit, ist gelb. Bei Zusatz von Säure fällt ein farbloser Körper aus. Das Perchlorat ist durch Entmethylieren von 3-(p-Anisyl)-2-benzyl-naphthiazoleniumperchlorat (XIII; $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$) nicht darstellbar.

92,60 mg Subst.: 1,98 ccm 0,1 n- AgNO_3 . — 4,48 mg Subst.: 0,123 ccm N (17° , 758 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{ONS.HClO}_4$ Ber. Cl 7,58 N 2,99 Gef. Cl 7,58 N 3,22

Das Äthylen konnte wegen der geringen Menge an Perchlorat nicht isoliert werden.

Es gelang auch nicht das Äthylen durch Entmethylieren von 3-(p-Anisyl)-2-benzal-naphthiazolin (XIV; $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$) herzustellen.

H. Reihe des 3-(p-Oxyphenyl)-6-oxo-benzthiazolins

N,N-(p,p'-Dioxydiphenyl)-thioharnstoff

(I; $R = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{.OH}$, $R'' = \text{OH}$)

Man gibt 4 g p,p'-Dioxydiphenylamin in 100 ccm Wasser, fügt bis zur schwach saueren Reaktion Salzsäure zu, wobei Lösung eintritt, dann 3 g NH_4SCN und verdampft auf dem Wasserbad bis zur Trockne. Man extrahiert den dunklen Rückstand mit wenig Äthanol. Nach mehrtägigem Stehen krystallisiert der Thioharnstoff aus. Die Verbindung ist löslich in Eisessig, Alkohol und Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol

und dessen Homologen. Zum Umkrystallisieren eignen sich Wasser und Äthanol. Farblose Nadeln. Schmp. 232° u. Zers. Die Lösung in konz. H₂SO₄ ist farblos.

Wegen der Unlöslichkeit des Thioharnstoffs in CHCl₃ wurde nicht versucht, Thiazolderivate zu erhalten.

25,40 mg Subst.: 55,90 mg CO₂, 11,25 mg H₂O¹⁾. — 24,90 mg Subst.: 2,37 ccm N (21°, 752 mm)²⁾.

C ₁₃ H ₁₂ O ₂ N ₂ S	Ber.	C 59,96	H 4,65	N 10,77
	Gef.	„ 59,90	„ 4,95	„ 10,92

¹⁾ Analyse von cand. chem. Pilzecker.

²⁾ Analyse von cand. chem. Weimann.