

Über Phenacyläther und -thioäther. III¹⁾

Umsetzungen mit Phenyl-phenacyl-thioäthern

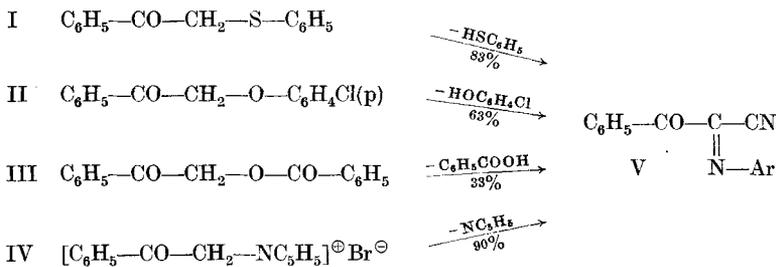
Von FRITZ KRÖHNKE, GERD M. AHRENHOLZ²⁾ und KARL F. GROSS

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Phenyl-phenacyl-thioäther stehen hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit der Methylen-Gruppe zwischen Phenyl-phenacyläthern und Phenacyl-pyridiniumbetainen. Aus den Produkten ihrer Umsetzungen wird Thiophenol im allgemeinen schwerer abgespalten als Phenol aus den analogen Derivaten der Phenyl-phenacyläther.

Bei der Umsetzung von Phenyl-phenacyl-thioäther (I) mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid entsteht in einer Ausbeute von 83% d. Th. Benzoyl-glyoxylsäurenitril-p-dimethylamino-anil (V), das unter gleichen Bedingungen aus (subst.) Phenyl-phenacyläthern (II), aus Phenacylestern (III) und aus Phenacyl-pyridiniumbetainen (IV) entstanden war. Auch hier verläuft die Reaktion offenbar nicht über die Nitrone³⁾.



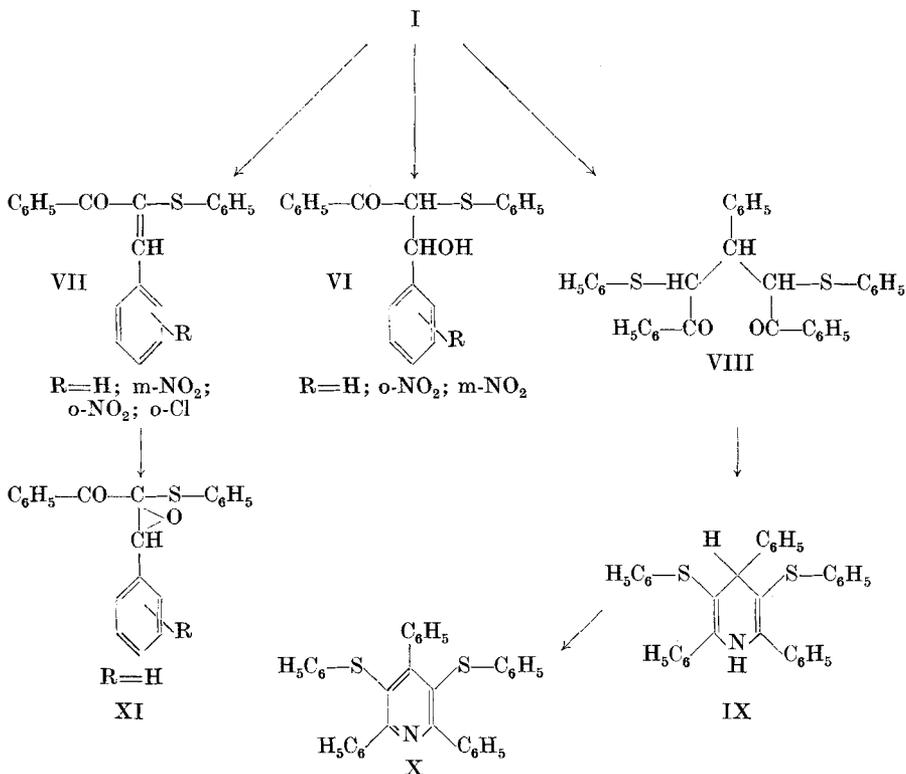
Die Kondensation mit subst. Benzaldehyd führt bei Verwendung von Eisessig/Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel zu den „Äthanol“ (VI; 3 Beispiele im Versuchsteil); daneben war die Entstehung von Vinyl-thioäther (VII) feststellbar. Die Kondensation in basischem Medium (unter Verwendung von Natronlauge oder besser Piperidin-

¹⁾ I. und II. Mitteilung: voranstehend.

²⁾ Teil der Dissertation G. M. AHRENHOLZ, Univ. Gießen 1960.

³⁾ S. I. Mitteilung.

acetat⁴⁾) liefert die Vinyl-thioäther (VII; 4 Beispiele im Versuchsteil). Unsubstituierter Benzaldehyd läßt sich mit I zwar mit Hilfe von Piperidinacetat, nicht aber mittels Natronlauge zu VII kondensieren; vielmehr entsteht im letzteren Falle Benzyliden-bis-(phenyl-phenacyl-thioäther) (VIII). Wird diese Verbindung mit Eisessig/Ammoniumacetat behandelt, so erfolgt Ringschluß zum Dihydro-pyridinkörper IX, der sich auch aus Benzaldehyd und 2 Äquivalenten Thioäther mit Eisessig/Ammoniacetat auf direktem Wege gewinnen läßt⁵⁾ und mit salpetriger Säure zur entsprechenden Pyridinverbindung (X) dehydriert wird⁵⁾. In der Reihe der Phenyl-phenacyläther (z. B. II) entstehen [mit Benzaldehyd] unter gleichen Bedingungen die IX analogen Körper, allerdings tritt hier weiterhin unter Abspaltung eines Mols Phenol spontane Aromatisierung ein⁵⁾. Im allgemeinen haben wir auch sonst beobachtet, daß Phenol leichter aus Kondensationsprodukten der Phenyl-phenacyläther abgespalten wird als Thiophenol aus den entsprechenden Thioverbindungen.



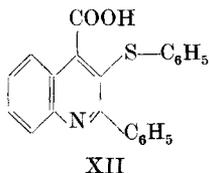
⁴⁾ Nach R. KUHN, W. BADSTÜBNER u. CH. GRUNDMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 98 (1936).

⁵⁾ Methode s. Dissertation W. ZECHER, Univ. Gießen 1960.

Der Vinyläther VII ($R = H$) läßt sich mit alkalischem Wasserstoffperoxyd⁶⁾ zur Epoxyverbindung XI oxydieren, die, im Gegensatz zur analogen Sauerstoffverbindung, mit *o*-Phenylendiamin kein Chinoxalin bildet. Mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig/Acetanhydrid entstehen aus den Thioäthern die Sulfone⁷⁾, in alkalischem Medium die Epoxyäther. (Abscheidung von Jod mit Kaliumjodid in Eisessig.)

Bei der Darstellung der Thioäther fällt auf, daß sich Bromacetophenon mit 2,4-Dinitrothiophenol umsetzen läßt, während Dinitrophenol nicht reagiert. Das Reaktionsprodukt aus Bromacetophenon und *p*-Nitrothiophenol ist bedeutend beständiger gegen Alkali als der entsprechende *p*-Nitrophenyl-phenacyläther.

Die Kondensation der Thioäther mit *o*-Amino-benzaldehyd in basischem Medium, die in der Sauerstoffreihe in guter Ausbeute Chinolin-abkömmlinge liefert³⁾, gab keine definierten Produkte, dagegen gelang die Umsetzung mit Isatin (nach PFITZINGER)⁸⁾ zur entsprechenden Cinchoninsäure XII:



Mit Salicylaldehyd kondensiert sich I mittels Chlorwasserstoff in abs. Äther unter Abspaltung von Thiophenol in Gegenwart von Perchlorsäure in geringer Ausbeute (16,3% d. Th.) zu Flavylium-perchlorat. II hatte unter gleichen Bedingungen zu 60% d. Th. 3-Phenoxy-flavylium-salz geliefert³⁾.

Phenacyl-pyridiniumsalze kuppeln mit Benzol-diazoniumsalzen; die Zwischenprodukte spalten schon beim Kochen in Alkohol Pyridin ab und dimerisieren sich unter Bildung von Tetrazinderivaten⁹⁾. Auch I kuppelt in gleicher Weise, allerdings lagert sich das primäre Produkt in das Phenylhydrazon XIII um. Phenyl-phenacyläther vom Typus II zeigten beim Behandeln mit Benzol-diazoniumchlorid in Lösung zwar

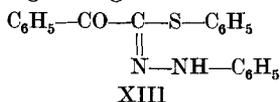
⁶⁾ E. WEITZ u. A. SCHEFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2327ff. (1921).

⁷⁾ P. TRUITT, R. STEAD, L. M. LONG u. W. J. MIDDLETON, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3511/13 (1949).

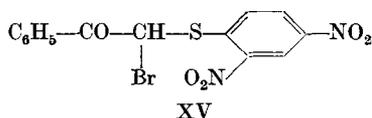
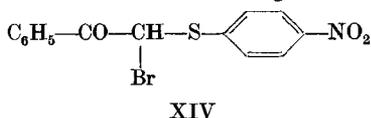
⁸⁾ Zusammenfassung: R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds IV, 47/56; 217/220, 228/229, Verlag John Wiley Sons, Inc., New York 1952.

⁹⁾ F. KROLLPFEIFFER u. E. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 89 (1937); F. KROLLPFEIFFER u. H. HARTMANN, ebenda **83**, 91 (1950).

zunächst eine intensive Rotfärbung, bald darauf aber schieden sich unter Stickstoffentwicklung teerige Produkte aus.



Schließlich wurden durch Bromierung von p-Nitrophenyl- und 2,4-Dinitrophenyl-phenacyl-thioäther in Eisessig die monobromierten Thioäther XIV und XV dargestellt.



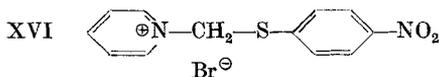
Die Bromierung von I wird zweckmäßigerweise nach GROEBEL mit Bromsuccinimid vorgenommen¹⁰⁾, da direkte Einwirkung von Brom auf I zur Bildung kernbromierter Nebenprodukte führen kann.

Bei der Umsetzung von XIV mit 2 Äquivalenten p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig entsteht ebenso wie bei der entsprechenden Sauerstoffverbindung¹¹⁾ das p-Nitrophenylosazon des Phenylglyoxals, allerdings ist die Ausbeute mit 49,5% d. Th. hier niedriger.

Die Spaltung mit Alkalien verläuft im Gegensatz zu der Spaltung der bromierten Phenyl-phenacyläther, die zu Acetalen des Phenylglyoxals führt¹¹⁾, sehr unübersichtlich und ergibt ein Gemisch einer ganzen Reihe von Produkten, wie es auch K. J. MORGAN¹²⁾, bei der Alkalisplaltung des o-Nitrophenyl-phenacyl-thioäthers, beobachtet hat.

Die Darstellung der Mercaptale des Phenylglyoxals gelingt aber in guter Ausbeute durch Umsetzung der bromierten Thioäther mit Thiophenolen in Benzol¹⁰⁾.

Die Einwirkung von Pyridin auf XIV führte sowohl beim vorsichtigen Eintragen bei Zimmertemperatur als auch beim Kochen mit Pyridin in Äthanol zum gleichen Produkt XVI:



Es ist hier also, ebenso wie bei den monobromierten Phenacyl-pyridiniumsalzen und im Gegensatz zu den bromierten Phenyl-phenacyläthern, kein benzoiliertes Zwischenprodukt zu fassen. Dieses hatten wir indessen früher aus p-Nitrophenyl-phenacyl-thioäther durch „King-Reaktion“ erhalten¹³⁾.

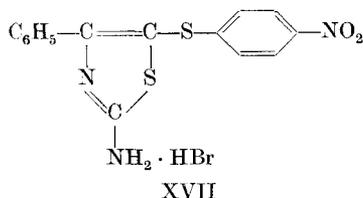
¹⁰⁾ W. GROEBEL, Chem. Ber. **92**, 2887 (1959).

¹¹⁾ S. II. Mitteilung.

¹²⁾ K. J. MORGAN, J. chem. Soc. (London) **1959**, 3502.

¹³⁾ F. KRÖHNKE u. K. F. GROSS, Chem. Ber. **92**, 28, 35 (1959).

Mit Thioharnstoff entstehen fast quantitativ Salze der Amino-thiazol-thioäther (XVII)¹⁴⁾:

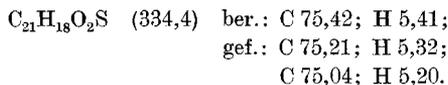


Beschreibung der Versuche

Phenyl-phenacyl-thioäther (I): Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von E. VINKLER¹⁵⁾ mit dem Unterschied, daß die Ausfällung des Thioäthers mit Wasser unter mechanischem Rühren vorgenommen wird, wobei das Rohprodukt direkt kristallin in 96proz. Ausbeute erhalten wird.

Benzoyl-glyoxylsäurenitril-p-dimethylamino-anil (V): Zu einer Mischung von 1,65 g (10% Überschuß) p-Nitroso-dimethylanilin in 35 cm³ Äthanol und 1 g (0,02 Mol) Natriumcyanid in 2 cm³ Wasser gibt man bei Raumtemperatur unter Umschwenken auf einmal die Lösung von 2,28 g (0,01 Mol) Phenyl-phenacyl-thioäther in 10 Teilen Äthanol. Die Farbe schlägt sofort nach rot um, das Gemisch erstarrt unter Erwärmung bald zu einem roten Kristallbrei. Nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser läßt man 1/2 Std. bei 0° stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser gut aus und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 2,3 g = 83% d. Th. Aus 7 Teilen Eisessig leuchtend rote Nadeln vom Schmp. 126/127°; Mischschmp. 126/127°¹⁶⁾.

2-Benzoyl-2-phenylmercapto-1-phenyl-äthanol-(1) (VI) (R = H): In eine Lösung von 3,42 g (0,015 Mol) Thioäther (I) und 1,9 g (etwa 15% Überschuß) Benzaldehyd in 5 cm³ Eisessig leitet man 4 Stdn. trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach 36stündigem Stehen saugt man die zu einem hellgelben Kristallbrei erstarrte Lösung ab, wäscht mit wenig Eisessig und trocknet im Vakuum über Ätzkali; Ausbeute: 3,3 g = 65% d. Th. farblose Kriställchen. Aus 10 Teilen Äthanol erscheinen farblose Prismen vom Schmp. 60/62°.



2-Benzoyl-2-phenylmercapto-1-(o-nitrophenyl)-äthanol-(1) (VI) (R = o-NO₂): Das in gleicher Weise in 74proz. Ausbeute aus 0,01 Mol Thioäther (I) und o-Nitrobenzaldehyd (10% Überschuß) in 10 cm³ Eisessig anfallende Rohprodukt ergab nach frakt. Umkristallisieren aus 40 Teilen Methanol 1,54 g farblose Nadeln vom Schmp.

¹⁴⁾ In gleicher Weise hat E. B. KNOTT aus bromierten Phenyl-phenacyl-thioäthern und Thioacetamid 4-Aryl-5-arylmecapto-2-methyl-thiazole dargestellt. (E. B. KNOTT, J. chem. Soc. (London) 1952, 4099).

¹⁵⁾ E. VINKLER, J. prakt. Chem. 159, 118 (1941).

¹⁶⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 80, 303 (1947).

135/137° (40% d. Th.). Außerdem ließen sich 0,49 g (15,5 d. Th.) des Vinyläthers VII (R = o-NO₂) vom Schmp. 124/126° isolieren.

C₂₁H₁₇NO₄S (379,4) ber.: N 3,69;
gef.: N 3,65;
N 3,59.

2-Benzoyl-2-phenylmercapto-1-(m-nitrophenyl)-äthanol-(1) (VI) (R = m-NO₂): Es entsteht unter den gleichen Bedingungen in 85proz. Ausbeute. Aus 20 Teilen Äthanol erscheinen farblose, schmale Prismen vom Schmp. 129/130°.

C₂₁H₁₇NO₄S (379,4) ber.: N 3,69;
gef.: N 3,79;
N 3,73.

(α-Benzoyl-β-phenyl)-vinyl-phenyl-thioäther (VII) R = H): Die Lösung von 1,14 g (5 mMol) Thioäther (I) und 1 cm³ Benzaldehyd in 15 cm³ Äthanol wird mit 2 cm³ „Piperidinacetat“ (4 g = 4,6 cm³ Piperidin, 2,8 g Eisessig + Äthanol ad 10 cm³)⁴⁾ versetzt. Nach 3 Wochen bei Raumtemperatur haben sich 1,1 g = 70% d. Th. gelbe Prismen abgeschieden. Aus 6 Teilen Äthanol kristallisieren fast farblose, säulenförmige Prismen vom Schmp. 74/75°.

Das gleiche Produkt erhält man in 63proz. Ausbeute, wenn man das Gemisch von 2,28 g Thioäther (I), 1,2 g Benzaldehyd, 2 cm³ Eisessig und 1 cm³ Piperidin 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, und das nach Stehen über Nacht abgeschiedene Öl durch Reiben zur Kristallisation bringt.

C₂₁H₁₆OS (316,4) ber.: C 79,71; H 5,10; S 10,13;
gef.: C 79,60; H 5,40; S 10,21;
C 79,81; H 5,70; S 10,12.

(α-Benzoyl-β-(m-nitrophenyl))-vinyl-phenyl-thioäther (VII) (R = m-NO₂): Zur Lösung von 2,28 g Thioäther und 1,65 g m-Nitrobenzaldehyd in 5 cm³ Eisessig gibt man 1 cm³ Piperidin, wobei die Farbe nach hellbraun umschlägt, und erwärmt 3 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach Stehen über Nacht erstarrt die Lösung beim Reiben zu einem hellgelben Kristallbrei; Ausbeute 2,1 g = 58% d. Th. Aus 40 Teilen Äthanol erscheinen hellgelbe Prismen vom Schmp. 125/126°.

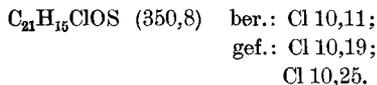
C₂₁H₁₅NO₃S (361,4) ber.: N 3,88;
gef.: N 4,10;
N 4,00.

(α-Benzoyl-β-(o-nitrophenyl))-vinyl-phenyl-thioäther (VII) (R = o-NO₂): Zu einem Gemisch von 2,28 g (0,01 Mol) Thioäther (I) und 1,65 g (10% Überschuß) o-Nitrobenzaldehyd in 25 cm³ Äthanol gibt man bei 0° 5 cm³ 2 n NaOH. Unter Erwärmung färbt sich die Lösung braun; man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen und erhält 2,4 g = 64% d. Th. orangefarbenes Rohprodukt. Aus 15 Teilen Äthanol kommen zitronengelbe Nadelchen vom Schmp. 124/126°. Die Verbindung entsteht in fast gleicher Ausbeute auch nach der für die m-Nitroverbindung beschriebenen Methode.

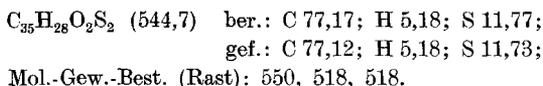
C₂₁H₁₅NO₃S (361,4) ber.: C 69,79; H 4,18; S 8,87; N 3,88;
gef.: C 69,89; H 4,13; S 8,71; N 3,95;
C 69,81; H 4,23; S 8,65.

(α-Benzoyl-β-(o-chlorphenyl))-vinyl-phenyl-thioäther (VII) (R = o-Cl) entsteht mit Natronlauge in 71proz., mit Piperidin-Eisessig in 85proz. Ausbeute. Aus

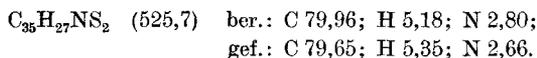
10–12 Teilen Äthanol unter Zusatz von Tierkohle kristallisieren blaßgelbe Prismen vom Schmp. 102/103°.



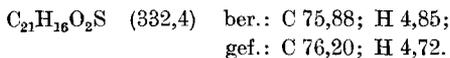
Benzyliden-bis-(phenyl-phenacyl-thioäther) (VIII): Zu einer Lösung von 2,28 g (0,01 Mol) Thioäther (I) in 20 cm³ Äthanol gibt man 1,2 g frisch destillierten Benzaldehyd in 10 cm³ Äthanol und versetzt mit 5 cm³ 2 n methanol. Natronlauge. Die Farbe schlägt sofort nach gelbbraun um. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und scheidet dünne Nadelchen aus; nach 24 Stdn. saugt man ab und wäscht mit eiskaltem Methanol; Ausbeute: 2,5 g = 91% d. Th. fast farbloses Rohprodukt. Aus 180–200 Teilen Äthanol oder 10 Teilen Benzol/Petroläther (2:1) farblose Nadelchen vom Schmp. 157/158°. Das Rohprodukt ist für die weiteren Umsetzungen hinreichend rein.



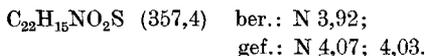
2,4,6-Triphenyl-3,5-bis-mercaptophenyl-1,4-dihydropyridin (IX): 1,09 g VIII werden mit 12 cm³ Eisessig und 3 g Ammonacetat 1 Std. am Rückfluß gekocht⁵⁾. Zunächst entsteht eine klare Lösung, dann beginnt bald die Abscheidung eines gelben Öls. Die Mischung wird abgekühlt und mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Das Öl erstarrt beim Abkühlen auf 0° und Reiben mit dem Glasstab. Man saugt ab und wäscht mit eiskaltem Methanol. Ausbeute 0,79 g = 75,6% d. Th. Aus 5–6 Teilen Pyridin/Äthanol (2:1) erscheinen farblose hexagonale Prismen oder Blättchen vom Schmp. 176/178°.



Epoxyd des (α -Benzoyl- β -phenyl)-vinyl-phenyl-thioäthers (XI): 3,16 g (10 mMol) VI (R = H) werden in 30 cm³ Aceton gelöst und 40 cm³ Methanol hinzugegeben. Dann versetzt man mit 2,5 cm³ 30proz. Wasserstoffperoxyd und 10 cm³ 2 n Natronlauge. Man läßt 1 Std. bei 20° und dann über Nacht bei 0° stehen und saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab. Ausbeute 2,7 g. Die Mutterlauge wird verwässert und ausgeäthert: weitere 0,2 g. Die Gesamtausbeute beträgt 2,9 g = 87% d. Th. Aus 5–6 Teilen Methanol kommen fast farblose Prismen vom Schmp. 113/115°.



2-Phenyl-3-phenylmercapto-cinchoninsäure (XII): 0,457 g (2 mMol) Thioäther (I) und 0,294 g (2 mMol) Isatin werden in 2 cm³ 33proz. Kalilauge 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann verdünnt man mit Wasser, kocht mit Tierkohle auf und filtriert. Nach dem Abkühlen auf 0° wird das Produkt mit Essigsäure gefällt, abgesaugt und nach dem Trocknen aus 8–10 Teilen Äthanol umkristallisiert. Man erhält 0,236 g = 66% d. Th. an gelblichen Prismen vom Schmp. 269/270° (Zers.).



Phenylhydrazon des Phenyl-phenylmercapto-diketons (XIII): Zu einer Lösung von 4,56 g (0,02 Mol) Thioäther (I) in 200 cm³ Äthanol gibt man 30 cm³ 2 n Natronlauge und läßt bei + 5 °C die Diazoniumsalz-Lösung aus 2,25 cm³ Anilin, 37,5 cm³

2 n Salzsäure und 1,75 g Natriumnitrit hinzutropfen. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich sofort tief rot. Nach kurzer Zeit beginnen sich rote Kristalle abzuschneiden. Nach 2stündigem Stehen bei 0° saugt man ab und wäscht mit Wasser. Aus der Mutterlauge fällt mit Wasser ein rotes Öl, das nach Animpfen ebenfalls zu roten Nadelchen erstarrt. Aus 6–7 Teilen Methanol unter Zusatz von Tierkohle erscheinen orangefarbene Nadeln vom Schmp. 116/118°.

$C_{20}H_{16}N_2OS$ (332,4) ber.: C 72,26; H 4,85; N 8,43;
gef.: C 72,40; H 4,85; N 8,21.

p-Nitrophenyl- μ -bromphenacyl-thioäther (XIV): Zur Suspension von 5,46 g (0,02 Mol) p-Nitrophenyl-phenacyl-thioäther in 10 Teilen Eisessig gibt man in einer Druckflasche die Lösung von 3,2 g = 1,02 cm³ (0,02 Mol) Brom in 10 Teilen Eisessig und erwärmt vorsichtig, bis die Reaktion unter Farbaufhellung einsetzt. Wenn die Reaktion nachläßt, erwärmt man noch etwa 10 Minuten auf 80° und erhält nach dem Erkalten 5,55 g = 78,8% d. Th. an gelblichen Prismen. Aus 4 Teilen Eisessig kommen farblose Prismen vom Schmp. 125/126°.

$C_{14}H_{10}BrNO_3S$ (352,2) ber.: Br 22,69; N 3,98;
gef.: Br 22,77; N 4,05;
Br 22,61; N 4,01.

2,4-Dinitrophenyl- μ -bromphenacyl-thioäther (XV): 3,2 g (0,01 Mol) 2,4-Dinitrophenyl-phenacyl-thioäther wird in der Druckflasche in 50 cm³ Eisessig suspendiert und bei etwa 60° mit 0,51 cm³ Brom in 5 cm³ Eisessig versetzt. Der Thioäther geht sofort in Lösung, die Reaktion tritt unter Erwärmung ein, und schon in der Wärme beginnt die Kristallisation. Man kühlt, saugt ab, wäscht mit Wasser und Methanol und erhält 2,85 g = 71,8% d. Th. an gelbgrünen Prismen. Aus 5–6 Teilen Eisessig/Dimethylformamid (3:1) erscheinen gelbe Prismen vom Schmp. 176/177° (Zers.).

$C_{14}H_9BrN_2O_5S$ (397,2) ber.: N 7,05;
gef.: N 6,99.

Die Darstellung des p-Nitrophenyl-phenacyl-thioäthers erfolgte nach der Vorschrift von TRUITT, STEAD, LONG und MIDDLETON⁷⁾ aus p-Nitrophenyl-sulfonylchlorid und Acetophenon (Ausbeute 96% d. Th.), während 2,4-Dinitrophenyl-phenacyl-thioäther unter den gleichen Bedingungen wie Phenyl-phenacyl-thioäther¹⁵⁾ in quantitativer Ausbeute¹⁷⁾ aus 2,4-Dinitrothiophenol¹⁸⁾ und Bromacetophenon gewonnen wurde.

p-Nitrophenyl-osazon des Phenylglyoxals: 0,352 g (1 mMol) XIV werden mit 0,306 g (2 mMol) p-Nitrophenylhydrazin in 5 cm³ Eisessig 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Man kühlt, saugt scharf ab, wäscht mit Methanol und erhält 0,200 g = 49,5% d. Th. an roten Kriställchen. Aus 40 Teilen Nitrobenzol kommen kleine rote Nadelchen vom Schmp. 312°, Mischschmp. 312°.

Mercaptale des Phenylglyoxals: Die Darstellung erfolgte nach der von W. GROEBEL¹⁰⁾ gegebenen Vorschrift.

So entstand aus Phenyl- μ -bromphenacyl-thioäther und p-Nitrothiophenol das gemischte Phenyl-p-nitrophenyl-mercaptal des Phenylglyoxals in fast quantitativer Ausbeute in Form derber, gelber Prismen vom Schmp. 110/111°.

¹⁷⁾ Vgl. dazu: R. W. BOST, P. K. STARNES u. E. L. WOOD, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1968/70 (1951).

¹⁸⁾ C. WILLGERODT, Ber. naturf. Ges. Freiburg **VIII**, 285/302 (1884).

$C_{20}H_{15}NO_3S_2$ (381,4) ber.: N 3,67;
gef.: N 3,85;
N 3,76.

Pyridiniumsalz XVI: 1,05 g (3 mMol) XIV werden in 4 cm³ Äthanol mit 1 cm³ Pyridin 45 Minuten auf dem Wasserbad gekocht und die Lösung auf 0° abgekühlt. Das Pyridiniumsalz kristallisiert in derben Prismen aus; man saugt ab, wäscht mit Äther und erhält 0,7 g. Aus der Mutterlauge lassen sich mit Äther weitere 0,1 g fällen; Gesamtausbeute 0,8 g = 81,7% d. Th. Aus 6–8 Teilen Methanol kommen fast farblose Prismen, die bei 218/220° (unt. Zers.) schmelzen.

$C_{12}H_{11}BrN_2O_2S$ (327,2) ber.: N 8,56;
gef.: N 8,42;
N 8,35.

2-Amino-4-phenyl-5-(p-nitrophenyl-mercapto)-thiazol-hydrobromid (XVII): Man kocht die vereinten Lösungen von 1,05 g (3 mMol) XIV in 10 cm³ Aceton und 0,25 g (etwa 3,3 mMol) Thioharnstoff in 5 cm³ heißem Alkohol kurz auf und kühlt auf 0°. Die Kristallisation beginnt schon in der Wärme. Man erhält 0,400 g = 97,5% d. Th. Aus viel Alkohol erscheinen kleine, gelbe Blättchen vom Schmp. 228/229°.

$C_{15}H_{11}N_3O_2S_2 \cdot HBr$ (410,3) ber.: S 15,63;
gef.: S 15,71;
S 15,80.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die Gewährung eines Stipendiums (an G. M. A.).

Gießen, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1960.