

HANS BEYER, WALTER LIEBENOW und THEODOR PYL

Über Thiazole, XXXIII¹⁾

THIAZOLYL-(2)-HYDRAZONE UND THIOSEMICARBAZONE DES *p*-BENZOCHINONS

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 20. Mai 1957)

Die Kondensation von *p*-Benzochinon mit *S*-Äthyl-isothiosemicarbazid-hydrobromid führt in essigsaurer Lösung zum *p*-Benzochinon-mono-*S*-äthylthiolkohensäurehydrazon und in Eisessig zum *p*-Benzochinon-mono-*S*-äthylisothiosemicarbazon-hydrobromid. Dieses geht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in *N*¹-[*p*-Hydroxy-phenyl]-thiosemicarbazid über, das sich zum *p*-Benzochinon-mono-thiosemicarbazon dehydrieren läßt. — Durch Umsetzung von *p*-Benzochinon-mono-thiosemicarbazon bzw. *N*¹-[*p*-Hydroxy-phenyl]-thiosemicarbazid mit α -Halogen-ketoverbindungen kommt man zu den entsprechend substituierten *p*-Benzochinon-mono-thiazolyl-(2)-hydrazonen. Das *p*-Benzochinon-mono-[4-methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)]-hydrazon ist auch direkt aus *p*-Benzochinon und dem entsprechenden Thiazolyl-(2)-hydrazin zugänglich. — Außerdem wurden *p*-Benzochinon-bis-hydrazone mit verschiedenen Hydrazinkomponenten dargestellt und einige UV-Spektren gemessen.

Im Zusammenhang mit den Synthesen der Thiazolyl-(2)-hydrazine und deren Kondensationsprodukten mit verschiedenen Carbonylverbindungen²⁾ beschäftigten wir uns seit einiger Zeit auch mit der Darstellung von *p*-Benzochinon-thiazolyl-(2)-hydrazonen. Dabei zeigte sich, daß die Thiazolyl-(2)-hydrazine ähnlich wie Phenylhydrazin auf *p*-Benzochinon reduzierend wirken und keine einheitlichen Produkte liefern. Allein das besonders beständige 4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazin reagiert in wäßrigem Medium bei 0° mit *p*-Benzochinon zum *p*-Benzochinon-mono-[4-methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)]-hydrazon (Ia). Um auch zu den anderen *p*-Benzochinon-thiazolyl-(2)-hydrazonen zu gelangen, haben wir zunächst das bisher unbekannte *p*-Benzochinon-mono-thiosemicarbazon dargestellt; dies läßt sich nach HANTZSCH mit α -Halogen-ketoverbindungen zu den entsprechenden Thiazolderivaten kondensieren.

Aus der Literatur war bekannt, daß sich *p*-Benzochinon nach J. THIELE und W. BARLOW³⁾ leicht mit Semicarbazid oder Aminoguanidin je nach den Reaktionsbedingungen zu *p*-Benzochinon-mono- bzw. -bis-hydrazonen kondensiert. Im Gegensatz hierzu verläuft die Umsetzung von *p*-Benzochinon mit Thiosemicarbazid nicht im Sinne einer Hydrazonbildung. Setzt man beide Komponenten, in *n* HCl gelöst, miteinander um,

¹⁾ XXXII. Mitteil.: H. BEYER und H. J. HAASE, Chem. Ber. **90**, 66 [1957].

²⁾ H. BEYER, H. HÖHN und W. LÄSSIG, Chem. Ber. **85**, 1122 [1952]; H. BEYER, G. HENSEKE und W. LIEBENOW, ebenda **86**, 10 [1953]; H. BEYER und D. STEHWIEN, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **286/58**, 13 [1953]; H. BEYER, Ch. BISCHOFF und G. WOLTER, Chem. Ber. **89**, 1095 [1956]; H. BEYER und G. WOLTER, ebenda **89**, 1652 [1956].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. **302**, 311 [1898]; vgl. W. BORSCHKE, ebenda **334**, 175 [1904].

so entsteht eine hellbraune Lösung, aus der beim Eindampfen nur 2-Mercapto-hydrochinon⁴⁾ vom Schmp. 119–120° isoliert werden kann. Hieraus folgt, daß sich die Sulfhydrylgruppe des Thiosemicarbazids primär in 1.4-Stellung an *p*-Benzochinon addiert und dann Hydrolyse zu 2-Mercapto-hydrochinon eintritt. Eine gleichartige Reaktion wurde bereits von M. SCHUBERT⁵⁾ beschrieben, der bei der Umsetzung von *p*-Benzochinon mit Thioharnstoff in salzsaurer Lösung das *S*-[2.5-Dihydroxy-phenyl]-isothiuroniumchlorid erhielt. Führt man obige Umsetzung bei niedrigerer Säurekonzentration durch, so färbt sich das Reaktionsgemisch unter Stickstoffentwicklung rasch dunkel; in diesem Falle wirkt das Chinon lediglich oxydierend.

Wir haben daher zunächst das *S*-Äthyl-isothiosemicarbazid-hydrobromid (II), das in guter Ausbeute aus Thiosemicarbazid und Äthylbromid in methanolischer Lösung darstellbar ist, mit *p*-Benzochinon umgesetzt. In Eisessig erhält man hierbei das *p*-Benzochinon-mono-*S*-äthyl-isothiosemicarbazon-hydrobromid (III). Nimmt man die Kondensation dagegen in verdünnt essigsaurer Lösung vor, so entsteht das *p*-Benzochinon-mono-*S*-äthyl-thiolkohlensäurehydrazon (IV), d. h. in Gegenwart von Wasser tritt gleichzeitig eine Verseifung der Iminogruppe ein. Zu der gleichen Verbindung gelangt man auch, wenn man III in Wasser löst und schwach erwärmt. IV reagiert mit Thiosemicarbazid in Eisessig zum *p*-Benzochinon-*S*-äthyl-thiolkohlensäurehydrazon-thiosemicarbazon (V). Demgegenüber ließ sich III bisher weder mit Thiosemicarbazid noch mit *S*-Äthyl-isothiosemicarbazid zu dem entsprechenden Bishydrazon kondensieren.

Die *S*-Äthylgruppe in III ist nach der Methode von A. E. S. FAIRFULL und Mitarbeitern⁶⁾ mittels Schwefelwasserstoffs leicht verseifbar. Hierbei erfolgt gleichzeitig Reduktion zum *N*¹-[*p*-Hydroxy-phenyl]-thiosemicarbazid (VI), das sich durch äquimolare Mengen von *p*-Benzochinon zu dem in dunkelroten Stäbchen kristallisierenden *p*-Benzochinon-mono-thiosemicarbazon (VII) vom Schmp. 148° oxydieren läßt. Eine analoge Verbindung will E. URBSCHAT⁷⁾ durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf *p*-Hydroxy-phenyl-diazocyanid und nachfolgende Oxydation erhalten haben, jedoch konnte dieses Produkt nicht weiter mit Hydrazinderivaten kondensiert werden. Im Gegensatz dazu bildet VII leicht mit Semicarbazid in verdünnt äthanolischer Lösung *p*-Benzochinon-semicarbazon-thiosemicarbazon (VIII), das auch aus *p*-Benzochinon-semicarbazon (IX) und Thiosemicarbazid erhalten werden kann. Setzt man VII an Stelle von Semicarbazid mit Thiosemicarbazid um, so erfolgt lediglich Reduktion zu VI.

VII wurde nunmehr mit α -Halogen-ketoverbindungen zur Reaktion gebracht. Bei der Einwirkung von α -Chlor-acetessigester entsteht in äthanolischer Lösung die bereits auf direktem Wege gewonnene Verbindung Ia, die andererseits auch aus VI und α -Chlor-acetessigester unter gleichzeitiger Oxydation des Hydrazoderivats durch Luftsauerstoff zugänglich ist. Entsprechende Reaktionen von VI (bzw. VII) mit Chloraceton, ω -Chlor-acetophenon bzw. Desylchlorid führten zum *p*-Benzochinon-mono-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon (Ib), *p*-Benzochinon-mono-[4-phenyl-thia-

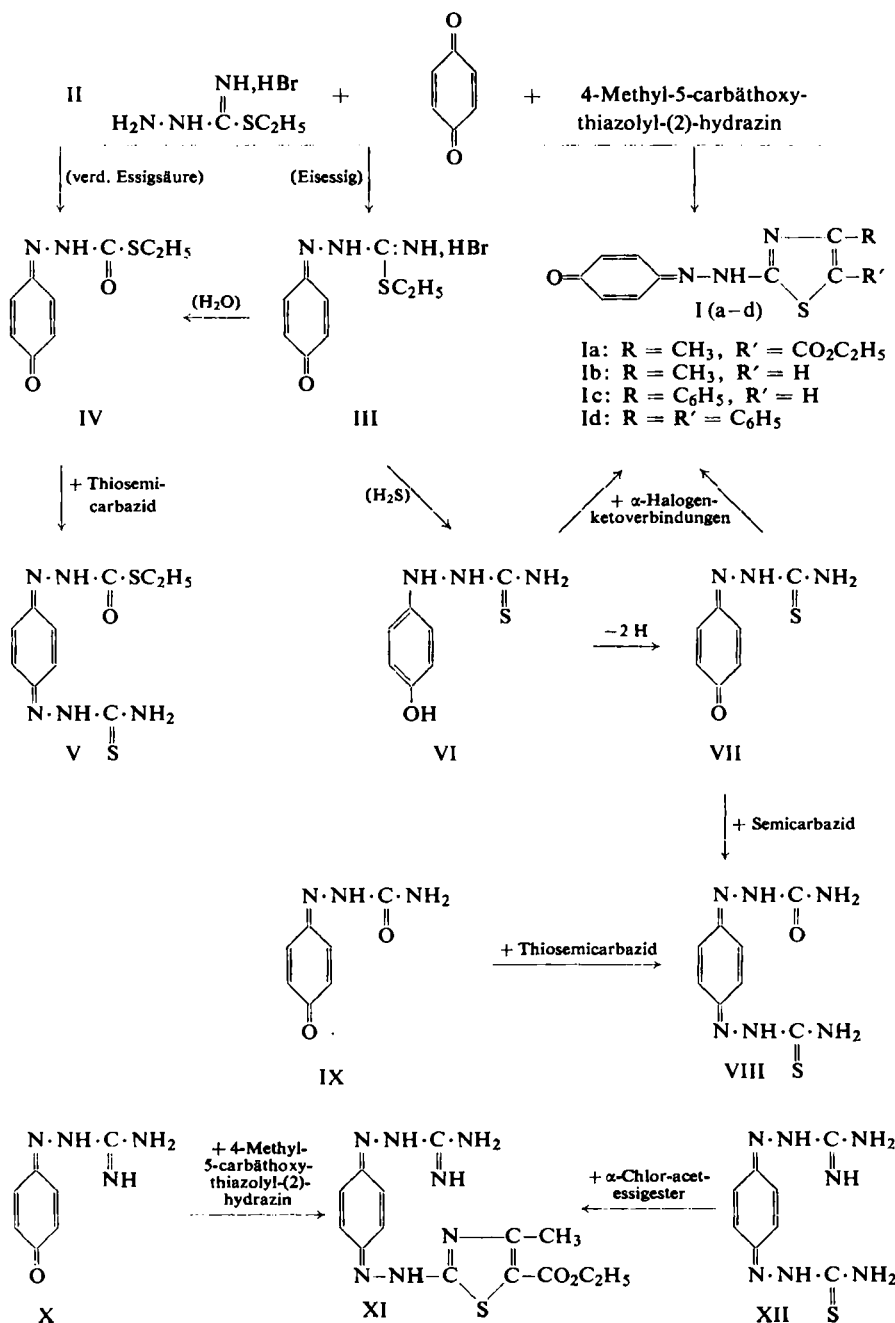
⁴⁾ Vgl. Dtsch. Reichs-Pat. 175070 [1906]; C. 1906 II, 1466.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 712 [1947].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 742.

⁷⁾ Angew. Chem. 67, 224 [1955], Fußnote.

zoly(2)]-hydrazon (Ic) bzw. *p*-Benzochinon-mono-[4.5-diphenyl-thiazoly(2)]-hydrazon (Id). Sämtliche vier am Thiazolkern substituierten *p*-Benzochinon-mono-thia-



zylol-(2)-hydrazone ließen sich jedoch bisher nicht mit Semicarbazid, Thiosemicarbazid oder 4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazin zu Bis-hydrazonen kondensieren. Ebenso verlief der Versuch, das *p*-Benzochinon-mono-thiosemicarbazon (VII) mit 4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazin in natriumacetatgepufferter Lösung zur Kondensation zu bringen, negativ. Dagegen reagiert *p*-Benzochinon-mono-guanylhyaeron (X) glatt mit diesem Thiazolyl-(2)-hydrazin in salpetersaurer Lösung zum *p*-Benzochinon-guanylhyaeron-[4-methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)]-hyaeron (XI). Die gleiche Verbindung entsteht bei der Umsetzung des von S. PETERSEN, W. GAUSS und E. URBSCHAT⁸⁾ beschriebenen *p*-Benzochinon-guanylhyaeron-thiosemicarbazons (XII) mit α -Chlor-acetessigester.

Von einer Reihe der obengenannten Verbindungen wurden die UV-Spektren aufgenommen. Das Ergebnis der Messungen läßt jedoch keinen eindeutigen Schluß auf das Vorliegen der tautomeren *p*-Hydroxy-phenylazo-Struktur bei den Verbindungen Ia—d zu, wodurch das Ausbleiben der Bishyaeron-Bildung erklärt werden könnte. Die bei allen Substanzen auftretenden Maxima zwischen 245 und 267 m μ sind ohne Zweifel dem Thiosemicarbazid- bzw. Thiazolrest⁹⁾ zuzuordnen.

UV-Spektren (in 96-proz. Äthanol)

Substanz	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	ϵ
<i>p</i> -Benzochinon-mono-[4-methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)]-hyaeron (Ia)	205/206	10780
	259	10020
<i>p</i> -Benzochinon-mono-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-hyaeron (Ib)	205	11940
	257	8781
	404/406	23080
<i>p</i> -Benzochinon-mono-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hyaeron (Ic)	205/206	20980
	254	20300
<i>p</i> -Benzochinon-mono-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)]-hyaeron (Id)	207	36430
	256/257	16350
	289/295	9353
<i>p</i> -Benzochinon-mono- <i>S</i> -äthyl-thiolkohlen säurehyaeron (IV)	205	6618
	230	5515
	241/242	5551
	360/361	11700
<i>N</i> ¹ -[<i>p</i> -Hydroxy-phenyl]-thiosemicarbazid (VI)	205	15930
	244	20640
	297/300	25780
<i>p</i> -Benzochinon-mono-thiosemicarbazon (VII)	208	8445
	243	11610
	266/268	10550

Die UV-Spektren wurden mit dem Uvispec der Firma Hilger und Watts (London) aufgenommen.

Für die tatkräftige Mithilfe bei den Versuchen sowie für die Messung der UV-Spektren sind wir Fräulein INGRID TREICHEL und für die gewissenhafte Durchführung der Analysen Fräulein JOHANNA SCHMIDT zu besonderem Dank verpflichtet.

⁸⁾ Angew. Chem. 67, 221 [1955].

⁹⁾ L. RUZICKA, C. F. SEIDEL und G. FIRMENICH, Helv. chim. Acta 24, 1434 [1941]; K. L. EVANS und A. E. GILLAM, J. chem. Soc. [London] 1943, 565; W. WILSON und R. WOODGER, ebenda 1955, 2943.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

S-Äthyl-isothiosemicarbazid-hydrobromid (II): 18 g feingepulvertes *Thiosemicarbazid* (0.2 Mol) und 32 g *Äthylbromid* (0.2 Mol + Überschuß) werden in 300 ccm *Methanol* (oder *Äthanol*) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 1 Stde. ist das *Thiosemicarbazid* gelöst und nach einer weiteren Stde. die Reaktion beendet. Der überschüss. Alkohol wird bis auf etwa 150 ccm abdestilliert. Nach dem Abkühlen fällt man das Reaktionsprodukt mit Äther und trocknet im Exsikkator, Schmp. 120°. Ausb. 34 g (85% d. Th.).

$C_3H_9N_3S \cdot HBr$ (200.1) Ber. N 21.02 Br 39.94 Gef. N 20.93 Br 40.06

p-Benzochinon-mono-S-äthyl-isothiosemicarbazon-hydrobromid (III): Zu einer Lösung von 1 g *p-Benzochinon* (0.01 Mol) in 10 ccm *Eisessig* läßt man langsam eine warme Lösung von 2 g *S-Äthyl-isothiosemicarbazid-hydrobromid* (0.01 Mol) in 20 ccm *Eisessig* fließen, wobei Farbvertiefung auftritt. Nach etwa 30 Min. fallen rotviolette Stäbchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus *Eisessig* bei 162° schmelzen. Ausb. 2.1 g (73% d. Th.).

$C_9H_{11}ON_3S \cdot HBr$ (290.2) Ber. C 37.25 H 4.17 N 14.48 Gef. C 37.31 H 3.83 N 14.41

p-Benzochinon-mono-S-äthyl-thiolkohlensäurehydrazon (IV): a) Führt man den obigen Ansatz statt in *Eisessig* in verdünnter *Essigsäure* durch, so erhält man glänzende, braune Blättchen, die nach dem Umlösen aus verd. Äthanol bei 142° schmelzen. Ausb. 1.3 g (60% d. Th.).

b) Löst man 2.9 g *III* (0.01 Mol) in Wasser auf und erwärmt, so fallen nach kurzer Zeit braune Blättchen aus, Schmp. und Misch-Schmp. mit Substanz aus a) 142°. Ausb. 1.68 g (80% d. Th.).

$C_9H_{10}O_2N_2S$ (210.3) Ber. C 51.41 H 4.79 N 13.32 S 15.25
Gef. C 51.40 H 4.72 N 13.50 S 15.07

p-Benzochinon-S-äthyl-thiolkohlensäurehydrazon-thiosemicarbazon (V): 2.1 g *IV* (0.01 Mol) und 1 g *Thiosemicarbazid* (0.01 Mol + Überschuß) werden in je 25 ccm *Eisessig* gelöst und beide Lösungen in der Wärme zusammengegeben. Beim Stehenlassen fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus *Eisessig* kleine, ockerfarbene Blättchen bildet, Schmp. 202°. Die Substanz ist in Alkalien, Pyridin und Dimethylformamid löslich, dagegen unlöslich in Wasser, Aceton, Alkohol und Essigester. Ausb. 1.4 g (50% d. Th.).

$C_{10}H_{13}ON_3S_2$ (283.4) Ber. C 42.38 H 4.62 N 24.71 Gef. C 42.66 H 4.51 N 24.51

N¹-(p-Hydroxy-phenyl)-thiosemicarbazid (VI): Durch eine Lösung von 5.8 g *III* (0.02 Mol) in 35 ccm *Pyridin* und 7 ccm *Triäthylamin* leitet man etwa 4 Stdn. lang einen schwachen *H₂S*-Strom und versetzt dann mit Wasser, bis ein farbloser Niederschlag ausfällt. Aus *Methanol*/Wasser (2:1) kristallisieren farblose Stäbchen aus, Schmp. 212–214° (Zers.). Ausb. 1.7 g (47% d. Th.).

$C_7H_9ON_3S$ (183.2) Ber. C 45.88 H 4.95 N 22.93 S 17.50
Gef. C 45.80 H 5.14 N 22.75 S 17.40

p-Benzochinon-mono-thiosemicarbazon (VII): 1.8 g *VI* (0.01 Mol) werden in 100 ccm Wasser und 40 ccm *Methanol* in der Hitze gelöst und bei 70° portionsweise mit einer Lösung von 1 g *p-Benzochinon* (0.01 Mol) in 30 ccm Wasser versetzt. Die dunkelrote Lösung wird filtriert; beim Stehenlassen scheiden sich dunkelrote Stäbchen ab. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol schmilzt die Substanz bei 148°. Ausb. 1.4 g (78% d. Th.).

$C_7H_7ON_3S$ (181.2) Ber. C 46.39 H 3.89 N 23.19 Gef. C 46.45 H 3.74 N 23.09

p-Benzochinon-semicarbazon-thiosemicarbazon (VIII): a) 1.8 g *VII* (0.01 Mol) werden in 50 ccm Äthanol und 100 ccm Wasser bei 60° gelöst und unter Hinzufügen von 0.8 g wasser-

freiem *Natriumacetat* mit 1.2 g *Semicarbazid-hydrochlorid* (0.01 Mol) versetzt. Nach etwa 1 Stde. beginnt die Abscheidung eines Niederschlages. Man läßt über Nacht stehen und saugt ab. Die gelbe Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Reinigung wird sie in Dimethylformamid gelöst und mit Wasser mikrokristallin gefällt, Schmp. 214–215°. In Alkalien löst sie sich mit tieferer Farbe. Ausb. 1.6 g (60% d. Th.).

$C_8H_{10}ON_6S$ (238.3) Ber. C 40.32 H 4.23 N 35.27 Gef. C 40.42 H 4.18 N 34.89

b) 1.6 g *p-Benzochinon-mono-semicarbazon (IX)* (0.01 Mol) werden in 40 ccm Äthanol gelöst und mit 1.3 g *Thiosemicarbazid-hydrochlorid* (0.01 Mol) in 10 ccm Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines gelben, mikrokrist. Niederschlages, der nach 3 Stdn. abgesaugt und mit Äthanol gewaschen wird. Die Reinigung erfolgt wie unter a). Schmp. und Misch-Schmp. mit Substanz aus a) 213–214°.

p-Benzochinon-mono-[4-methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)]-hydrazon (Ia): a) 1 g *p-Benzochinon* (0.01 Mol) und 2.4 g *4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazin-hydrochlorid* (0.01 Mol) werden bei 0° in 25 ccm Wasser suspendiert. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch zu einem roten Brei. Aus Eisessig umkristallisiert, erhält man glänzende, rotbraune Stäbchen, Schmp. 251°. Ausb. 0.9 g (31% d. Th.).

b) 0.9 g *VII* (0.005 Mol) werden in 30 ccm Äthanol bei 50° gelöst und mit einer Lösung von 1 g α -Chlor-acetessigester (0.005 Mol + Überschuß) versetzt. Man hält 30 Min. bei 60° und läßt erkalten. Nach mehreren Stdn. scheidet sich ein dunkelroter, krist. Niederschlag ab. Er bildet aus Eisessig rotbraune Stäbchen, Schmp. und Misch-Schmp. mit Substanz aus a) 250–251°. Ausb. 0.5 g (34% d. Th.).

c) 1.8 g *VI* (0.01 Mol) werden in 40 ccm siedendem Äthanol suspendiert und mit 2 g α -Chlor-acetessigester (0.01 Mol + Überschuß) in 15 ccm Äthanol versetzt. Aus der tiefroten Lösung scheidet sich ein Niederschlag ab, der in der Kälte angereichert wird. Die Substanz bildet nach dem Umlösen aus Eisessig glänzende, rotbraune Stäbchen, Schmp. und Misch-Schmp. mit Substanz aus a) und b) 251°. Ausb. 1.2 g (42% d. Th.).

$C_{13}H_{13}O_3N_3S$ (291.3) Ber. C 53.60 H 4.50 N 14.43 Gef. C 53.77 H 4.49 N 14.70

p-Benzochinon-mono-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon (Ib): 1.8 g *VI* (0.01 Mol) werden in 30 ccm Äthanol suspendiert und auf dem Wasserbad unter Rühren tropfenweise mit 1.2 g *Chloraceton* (0.013 Mol) in 10 ccm Äthanol versetzt. Nach 45 Min. ist eine dunkelrote Lösung entstanden, die filtriert und in der Kälte mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt wird. Hierbei fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Umlösen aus verd. Äthanol orange-farbene Stäbchen liefert, Schmp. 220°. Ausb. 0.9 g (40% d. Th.).

$C_{10}H_9ON_3S$ (219.3) Ber. C 54.78 H 4.13 N 19.17 Gef. C 54.82 H 3.96 N 19.16

p-Benzochinon-mono-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon (Ic): 1.8 g *VI* (0.01 Mol) und 1.6 g ω -Chlor-acetophenon (0.01 Mol) werden in der oben beschriebenen Weise umgesetzt, die erhaltene Lösung filtriert und mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene Produkt bildet aus verd. Äthanol glänzend kupferfarbene Stäbchen, die sich bei 219° zersetzen. Ausb. 0.7 g (25% d. Th.).

$C_{15}H_{11}ON_3S$ (281.3) Ber. C 64.04 H 3.94 N 14.94 S 11.40

Gef. C 64.10 H 3.92 N 14.84 S 11.50

p-Benzochinon-mono-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazon (Id): 1.8 g *VI* (0.01 Mol) werden in obiger Weise unter Rühren mit 2.3 g *Desylchlorid* (0.01 Mol) in Äthanol 45 Min. zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierten roten Lösung scheidet sich ein krist. Produkt ab, das sich auf Zugabe von Wasser vermehrt. Aus verd. Alkohol umgelöst, bildet es orangerote Stäbchen, Schmp. 235°. In Alkalien lösen sie sich mit tieferer Farbe. Ausb. 1.3 g (36% d. Th.).

$C_{21}H_{15}ON_3S$ (357.4) Ber. C 70.56 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.40 H 4.20 N 11.52

p-Benzochinon-guanylhydrazon-[4-methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)]-hydrazon (XI)

a) 2.3 g *p*-Benzochinon-mono-guanylhydrazon-nitrat (0.01 Mol) werden in 100 ccm Wasser in der Wärme gelöst, 2.4 g 4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazin-hydrochlorid (0.01 Mol) hinzugefügt und die Lösung mit 1 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Beim Stehenlassen fallen rote Stäbchen aus, die nach dem Umlösen aus wenig Alkohol bei 239° schmelzen. Das Salz löst sich in Wasser. Ausb. 2 g (50% d. Th.).

$C_{14}H_{17}O_2N_7S \cdot HNO_3$ (410.4) Ber. C 40.97 H 4.42 N 27.31 S 7.81

Gef. C 40.78 H 4.54 N 27.46 S 8.01

Die freie Base erhält man durch Lösen des Nitrats in Äthanol und Fällern mit Ammoniak. Sie bildet tiefrote Blättchen mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 176°.

b) 2.7 g *p*-Benzochinon-guanylhydrazon-thiosemicarbazon (XII) (0.01 Mol) werden in 80 ccm 50-proz. Methanol mit 1.7 g α -Chlor-acetessigester (0.01 Mol) so lange gekocht, bis eine klare Lösung entstanden ist. Man filtriert und versetzt mit 5 ccm konz. Ammoniak. Aus der tiefvioioletten Lösung fallen nach kurzer Zeit beim Anreiben violettrote, grünschimmernde Blättchen aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden; Schmp. und Misch-Schmp. mit der aus a) erhaltenen Substanz 176°. Ausb. 2.6 g (70% d. Th.).

$C_{14}H_{17}O_2N_7S$ (347.4) Ber. N 28.22 S 9.23 Gef. N 28.12 S 9.45

KURT WALTHER MERZ und DIETER PLAUTH*)

BENZOINKONDENSATIONEN MIT 4-ACETYLAMINO-BENZALDEHYD

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 22. Mai 1957)

Die durch Kondensation des 4-Acetylaminobenzaldehyds mit mehreren aromatischen Aldehyden erhaltenen gemischten Benzoine besitzen nach den Resultaten der Perjodsäureoxydation diejenige Struktur, welche bei Kenntnis der Reduktionspotentiale der Aldehyde als die begünstigte vorauszusehen ist. Zusammenhänge zwischen dem Reaktionsmechanismus der Benzoinkondensation, dem Substituenteneinfluß und der Bildung gemischter Benzoine werden erörtert.

Die beim 4,4'-Diaminobenzil¹⁾ beobachteten bakteriostatischen und lokalanaesthetischen Eigenschaften sowie die Beziehungen dieser Substanz zur *p*-Aminobenzoessäure gaben Anlaß, die Zugänglichkeit anderer Aminobenzile zu untersuchen. Insbesondere interessierten zunächst solche Verbindungen, in denen die 4-Amino-

*) Teil der Dissertat., Univ. Freiburg 1957.

¹⁾ R. KUHN, E. F. MÖLLER und G. WENDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 405 [1943]; R. KUHN, F. ZILLIKEN und K. DURY, Naturwissenschaften 38, 12 [1951].