

HANS BEYER, GERHARD BERG und DIETER BEHRENS

Über Thiazole, XXXIV¹⁾

ÜBER DIE DEHYDRIERUNG VON THIAZOLYL-(2)-HYDRAZINEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 24. Juni 1957)

Die Dehydrierung der Thiazolyl-(2)-hydrazine mit Quecksilber(II)-oxyd führt in neutraler oder rascher in alkalischer Lösung unter Stickstoffabspaltung zu den entsprechenden, in 2-Stellung unsubstituierten Thiazolen. — Bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Thiazolyl-(2)-hydrazine in 2*n* HCl entstehen in Abhängigkeit vom Substituenten in 5-Stellung des Thiazolkerns neben den Thiazolen auch die betreffenden Bithiazolyle-(2.2') und Azothiazole-(2.2'). Für die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd wird ein radikalischer Mechanismus angenommen und der Einfluß der Substituenten auf den Reaktionsverlauf diskutiert.

Über die Oxydation aromatischer Hydrazine, vor allem des Phenylhydrazins, mit anorganischen Oxydationsmitteln liegen eine Reihe von Arbeiten²⁾ vor, die je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Reaktionsprodukten führten. In der XXI. Mitteil.³⁾ berichteten wir u. a. über die Dehydrierung des 5-Methyl- und 4.5-Dimethyl-thiazolyl-(2)-hydrazins (Ib und Ic) mit Quecksilber(II)-oxyd, wobei unter Stickstoffabspaltung die Thiazole IIb und IIc entstehen. Die Ausdehnung dieser Reaktion auf die bisher von uns dargestellten Thiazolyl-(2)-hydrazine⁴⁾ zeigt, daß hier eine brauchbare Methode zur Darstellung von in 2-Stellung unsubstituierten Thiazolen unter Umgehung des für die HANTZSCHsche Thiazolsynthese notwendigen Thioformamids vorliegt.

Während die Hydrochloride des 4-Methyl- und 5-Methyl-thiazolyl-(2)-hydrazins (Ia und Ib) in wäßriger Lösung mit Quecksilber(II)-oxyd relativ leicht unter Bildung des 4-Methyl- bzw. 5-Methyl-thiazols (IIa und IIb) reagieren, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, die sich an der Stickstoffentwicklung verfolgen läßt, bei den Hydro-

¹⁾ XXXIII. Mitteil.: H. BEYER, W. LIEBENOW und TH. PYL, Chem. Ber. **90**, 1738 [1957]. Vorgetragen von G. BERG auf der Chemiesoziententagung der Chemischen Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik in Rostock am 23. 5. 1957.

²⁾ E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **190**, 99, 101 [1878]; **199**, 332 [1879]; S. HALLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 92 [1885]; TH. ZINCKE, ebenda **18**, 786 [1885]; C. WURSTER, ebenda **20**, 2633 [1887]; H. STRACHE, Mh. Chem. **12**, 523 [1891]; H. STRACHE und M. KITT, ebenda **13**, 316 [1892]; F. D. CHATTAWAY, J. chem. Soc. [London] **93**, 270 [1908]; **95**, 1065 [1909]; J. H. WALTON und H. A. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **38**, 635 [1916]; J. J. POSTOWSKY, B. P. LUGOWKIN und G. TH. MANDRYK, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1913 [1936]; A. F. REKASHEVA und B. E. GRUZ, Ber. Akad. Wiss. [UdSSR] **92**, 337 [1953]; C. A. **49**, 907a [1955].

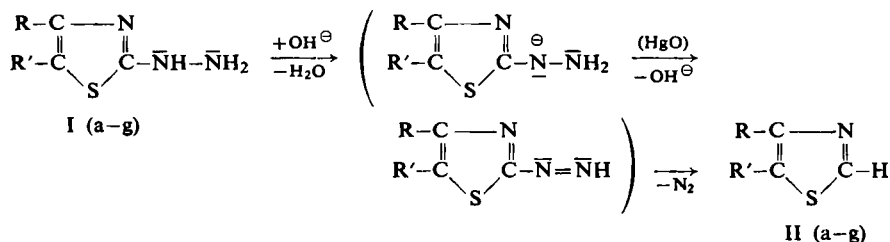
³⁾ H. BEYER, W. LÄSSIG, E. BULKA und D. BEHRENS, Chem. Ber. **87**, 1394 [1954].

⁴⁾ H. BEYER, H. HÖHN und W. LÄSSIG, Chem. Ber. **85**, 1122 [1952]; H. BEYER, W. LÄSSIG und G. RUHLIG, ebenda **86**, 764 [1953]; H. BEYER, W. LÄSSIG und E. BULKA, ebenda **87**, 1385 [1954]; H. BEYER, W. LÄSSIG, E. BULKA und D. BEHRENS, ebenda **87**, 1392 [1954]; H. BEYER und G. WOLTER, ebenda **89**, 1652 [1956].

chloriden des 4,5-Dimethyl- und 4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazins (Ic und Id) merklich ab. Führt man die Umsetzungen jedoch in Gegenwart von Hydroxylionen durch, so verlaufen sie wesentlich rascher. Die in 4- oder 5-Stellung aromatisch substituierten Thiazolyl-(2)-hydrazine, die eine geringere Basizität aufweisen, und deren Salze leicht hydrolytisch gespalten werden, setzt man am besten in alkohol. Lösung mit Quecksilber(II)-oxyd um. Bei der Einwirkung von Quecksilber(II)-oxyd auf das 4-Phenyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazin (Ie), das nach unserem bewährten Verfahren⁴⁾ durch Kondensation von 1-Acetyl-thiosemicarbazid mit α -Chlorbenzoylessigester über das *N'*-Acetyl-*N*-[4-phenyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)]-hydrazin durch anschließende Verseifung zugänglich ist, entsteht in äthanol. Lösung das 4-Phenyl-5-carbäthoxy-thiazol (IIe). Entsprechend verlaufen die Reaktionen beim 4-Phenyl- und 4,5-Diphenyl-thiazolyl-(2)-hydrazin (If und Ig) unter Bildung von 4-Phenyl- und 4,5-Diphenyl-thiazol (IIIf und IIg). Letzteres wurde auf diesem Wege erstmalig synthetisiert.

Im Gegensatz zur Dehydrierung mit HgO verlaufen die Umsetzungen der obigen Thiazolyl-(2)-hydrazine (Ia–Ig) mit Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel in 2*n* salzsaurer Lösung in Abhängigkeit von den Substituenten in 4- und 5-Stellung am Thiazolkern in verschiedenen Richtungen. Während bei der Dehydrierung von Ia–Ic nur die entsprechenden Thiazole IIa–IIc nachweisbar waren, konnten wir bei Id–Ig neben den zu erwartenden Thiazolen II d–II g mit wechselnden Ausbeuten die entsprechend substituierten Bithiazolyle-(2,2') (III d–III g) und Azothiazole-(2,2') (IV d–IV g) isolieren. Die Trennung der einzelnen Reaktionsprodukte gelang mit Hilfe der chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd in Benzol-Lösung. Da die hierbei erhaltenen Verbindungen bereits auf anderen Wegen synthetisiert und in der Literatur beschrieben sind, ließen sie sich durch Schmelzpunkt und Analyse leicht identifizieren. Lediglich die Konstitution des 4,4'-Diphenyl-5,5'-dicarbäthoxy-bithiazolyls-(2,2') (IIIe) wurde von uns durch eine zweite Synthese aus Rubeanwasserstoff und α -Chlor-benzoylessigester bewiesen.

Der Chemismus der Dehydrierung von Thiazolyl-(2)-hydrazinen mit Quecksilber(II)-oxyd in alkalischer Lösung läßt sich als Hydroxylionenkatalyse deuten. Unter

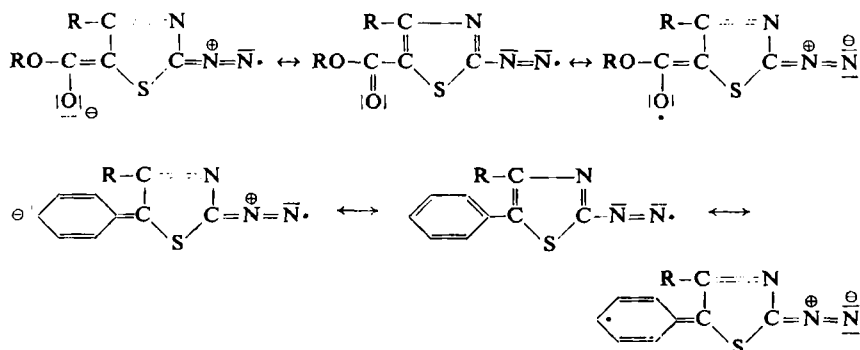


dem Einfluß der OH-Ionen ist primär die Ablösung eines Protons aus der Hydrazin-Gruppe anzunehmen. Das so entstehende Anion wird von oxydierenden Agenzien leicht angegriffen⁵⁾ und bildet mit Sauerstoff unter Verlust eines Wasserstoffanions

⁵⁾ Vgl. J. KENNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 705 [1932].

das Hydroxylion zurück. Das gebildete Diimin ist, wie alle Vertreter dieser Stoffklasse⁶⁾, instabil und zerfällt sofort in Stickstoff und das betreffende Thiazolderivat.

Für die Dehydrierung der Thiazolyl-(2)-hydrazine mit Wasserstoffperoxyd in 2*n* salzsaurer Lösung nehmen wir einen radikalischen Mechanismus an. Auch hierbei entstehen primär die instabilen Diimine, die jedoch in Abhängigkeit von den Substituenten am Thiazolkern in verschiedener Weise weiter reagieren. Der unter Stickstoffentwicklung verlaufende direkte Übergang in die Thiazole findet, wie bei der obigen Oxydation mit HgO, in allen Fällen statt. Daneben besteht die Möglichkeit der homolytischen Spaltung der N—H-Bindung unter Bildung eines Diazoradikals, sofern es durch geeignete Substitution eine Mesomeriestabilisierung erfährt. Eine derartige Stabilisierung kann nur durch den Substituenten in 5-Stellung des Thiazolkerns, und zwar durch die Carbäthoxy- bzw. Phenylgruppe, erfolgen.

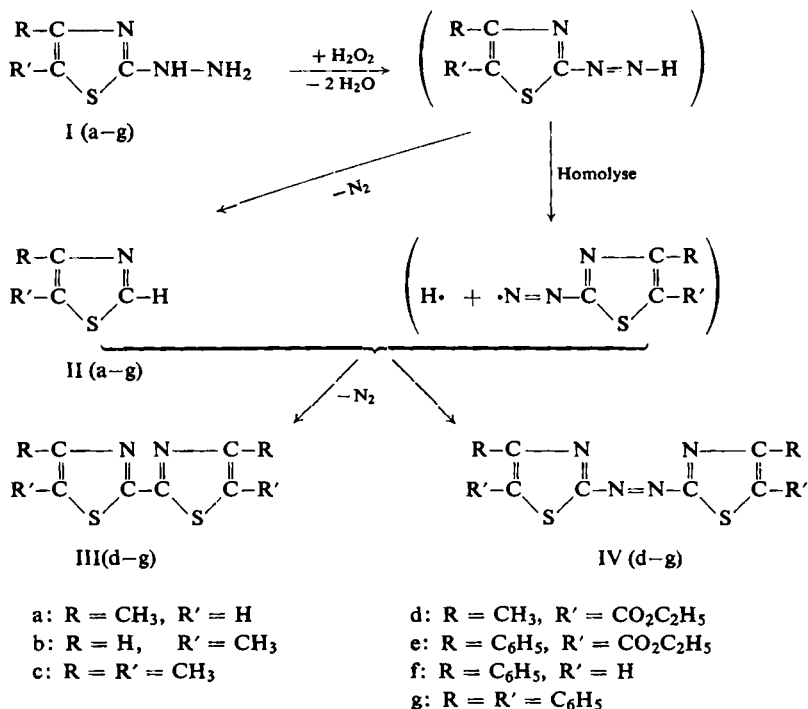


Aus den Grenzformeln wird ersichtlich, daß die Ausbildung der C=N-Doppelbindung in 2-Stellung des Thiazolkerns der Tendenz zur Stickstoffabspaltung aus der Diazogruppe entgegenwirkt. Dadurch erhält das Diazoradikal eine gewisse Lebensdauer und kann nun einen Teil des bereits gebildeten Thiazols angreifen, wobei nebeneinander die Azothiazole-(2,2') (IVd–IVg) bzw. unter gleichzeitiger Stickstoffabspaltung die Bithiazolylyle-(2,2') (IIIId–IIIlg) entstehen. (Der dabei abgespaltene Wasserstoff wird vom Wasserstoffperoxyd oxydiert.) Möglicherweise kommt es gar nicht zum Auftreten des freien Diazoradikals, sondern das entsprechend stabilisierte Diimin reagiert „kryptoradikalisch“ mit dem Thiazol, wobei sich die geschilderte Reaktion innerhalb des molekularen Feldes der Reaktionspartner vollzieht.

Für die Hydrazine 1a–1c, die in 5-Stellung ein H-Atom oder eine Methylgruppe aufweisen, ist eine Stabilisierung der Diazoradikale durch Mesomerie nicht möglich; sie werden daher gar nicht gebildet, sondern die primär entstandenen Diimine zerfallen spontan unter Stickstoffabspaltung, wobei nur die in 2-Stellung unsubstituierten Thiazole entstehen können. Diese theoretischen Erwägungen stehen mit den ex-

⁶⁾ A. A. BALANDIN und D. N. WASSKEWITSCH, J. allg. Chem. [UdSSR] 6, 1878 [1936], C. 1937 I, 4483; vgl. E. H. RODD, Chemistry of Carbon Compounds, Vol. III (A), S. 349; Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1954.

perimentellen Ergebnissen weitgehend im Einklang. Allein beim 4-Phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazin (If), das in 5-Stellung ein H-Atom trägt, konnten neben dem 4-Phenyl-thiazol (IIf) auch etwa 5 % Bithiazolyl-(2.2') (IIIIf) und Spuren Azothiazol-(2.2') (IVf) isoliert werden. Diesen Sonderfall, der mit der obigen Theorie nicht voll über-



einstimmt, möchten wir auf die Anwesenheit der Phenylgruppe in 4-Stellung zurückführen, die nach unseren bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Thiazolchemie abweichende Reaktionen verursachen kann.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung des 4-Phenyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazins

N'-Acetyl-*N*-[4-phenyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)]-hydrazin: 26 g 1-Acetyl-thiosemicarbazid (0.2 Mol) werden in 200 ccm siedendem Äthanol gelöst und die Lösung tropfenweise mit 45 g *α*-Chlor-benzoylessigester (0.2 Mol) versetzt. Nach etwa 15 Min. beginnt die Abscheidung eines gelben, krist. Niederschlages. Man erhitzt noch etwa 30 Min. und saugt bei 0° ab. Beim Umkristallisieren aus Äthanol erhält man farblose Stäbchen, Schmp. 265°. Ausb. 23 g (38 % d. Th.).

C₁₄H₁₅O₃N₃S (305.3) Ber. C 55.06 H 4.95 N 13.76 S 10.50
 Gef. C 55.00 H 5.06 N 13.48 S 10.60

4-Phenyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazin (Ie): 3 g des vorstehend beschriebenen *N'-Acetylderivats* (0.01 Mol) werden in 50 ccm Äthanol mit 2 ccm konz. *HCl* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Der in der Kälte ausfallende Kristallbrei wird abgesaugt, in Äthanol gelöst und mit gesätt. *Natriumacetatlösung* versetzt, wobei sich ein krist. Niederschlag abscheidet, der nach dem Umlösen aus Äthanol farblose Stäbchen vom Schmp. 180° bildet. Ausb. 1.5g (57.6% d. Th.).

$C_{12}H_{13}O_2N_3S$ (263.3) Ber. C 54.73 H 4.98 N 15.96 S 12.18

Gef. C 54.52 H 4.73 N 16.06 S 12.04

Triacetylverbindung: 1 g *Ie* wird mit 10 ccm *Acetanhydrid* erhitzt und die Lösung nach 1 Stde. in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Kristallbrei liefert nach dem Umlösen aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 134°.

$C_{18}H_{19}O_5N_3S$ (389.4) Ber. C 55.52 H 4.92 N 10.79 Gef. C 55.36 H 4.87 N 10.77

Dehydrierungen mit Quecksilber(II)-oxyd

4-Methyl-thiazol (IIa): 8 g *4-Methyl-thiazolyl-(2)-hydrazin-hydrochlorid* (entspr. *Ia*) (0.05 Mol) werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 16.2 g frisch gefälltem *Quecksilber(II)-oxyd* (0.075 Mol) versetzt. Die eintretende Stickstoffentwicklung ist unter häufigem Umschütteln nach 24 Stdn. beendet. Die Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 133°⁷⁾. Ausb. 3.8 g (75% d. Th.). Das Pikrat schmilzt bei 174°⁷⁾.

Die Bildung von *5-Methyl-thiazol (IIb)* und *4,5-Dimethyl-thiazol (IIc)* aus den Thiazolyl-(2)-hydrazinen *Ib* und *Ic* wurde bereits in der XXI. Mitteil.³⁾ beschrieben.

4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazol (IIId): 11.8 g *4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazin-hydrochlorid* (entspr. *Id*) (0.05 Mol) werden in 500 ccm Äthanol gelöst und mit 16.2 g *HgO* versetzt. Nach 48 Stdn. ist die Stickstoffentwicklung beendet. Man filtriert vom dunkelgefärbten Bodenkörper ab, versetzt die Lösung mit Wasser und engt auf 1/4 des Volumens ein. Dann wird alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Aus der äther. Lösung isoliert man farblose Nadeln, Schmp. 27°⁸⁾. Ausb. 5.4 g (61% d. Th.).

4-Phenyl-5-carbäthoxy-thiazol (IIe): 3 g *4-Phenyl-5-carbäthoxy-thiazolyl-(2)-hydrazin-hydrochlorid* (entspr. *Ie*) (0.01 Mol) werden in 150 ccm Äthanol gelöst und in der Kälte mit 4 g *HgO* und 50 ccm gesätt. *Natriumacetatlösung* versetzt, wobei eine heftige Stickstoffentwicklung einsetzt. Nach 12 Stdn. filtriert man ab, vertreibt den Alkohol auf dem Wasserbad und äthert die zurückbleibende Lösung bei 0° aus. Beim Verdunsten des Äthers erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 90°⁹⁾. Ausb. 1.8 g (78% d. Th.).

4-Phenyl-thiazol (IIIf): 1.9 g *4-Phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazin (If)* (0.01 Mol) werden in 50 ccm Äthanol gelöst und mit 3.3 g *HgO* versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt in der oben beschriebenen Weise. Farblose Nadeln, Schmp. 52°¹⁰⁾. Ausb. 1.3 g (80% d. Th.).

⁷⁾ G. POPP, Liebigs Ann. Chem. **250**, 277 [1888].

⁸⁾ M. WOHMANN, Liebigs Ann. Chem. **259**, 299 [1890]; M. L. TOMLINSON, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1030.

⁹⁾ GES. FÜR CHEM. INDUSTRIE IN BASEL, Dtsch. Reichs-Pat. 658 353; C. **1938** II, 354.

¹⁰⁾ H. ERLIENMEYER, C. BECKER, E. SORKIN, H. BLOCH und E. SUTER, Helv. chim. Acta **30**: 2061 [1947].

4.5-Diphenyl-thiazol (IIg): 2.7 g 4.5-Diphenyl-thiazolyl-(2)-hydrazin (Ig) (0.01 Mol) werden in 50 ccm Äthanol gelöst und mit 3.3 g HgO versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man beim Verdunsten des Äthers farblose Nadeln. Schmp. 57°. Ausb. 1.1 g (46% d. Th.).

$C_{15}H_{11}NS$ (237.3) Ber. C 75.92 H 4.67 N 5.90 Gef. C 76.06 H 4.72 N 5.69

Dehydrierungen mit Wasserstoffperoxyd

4-Methyl-thiazol (IIa): 16.5 g des Hydrochlorids von Ia (0.1 Mol) werden in 100 ccm 2 n HCl gelöst und bei 60° unter Rühren tropfenweise mit 50 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Lösung färbt sich anfangs dunkelrot, hellt sich jedoch unter Stickstoffentwicklung auf. Nach 2 Stdn. läßt man erkalten, macht die Lösung alkalisch und äthert aus. Nach dem Vertreiben des Äthers hinterbleibt eine gelbe Flüssigkeit, die anschließend destilliert wird, Sdp. 133°⁷⁾. Ausb. 4.2 g (43% d. Th.).

5-Methyl-thiazol (IIb): 16.5 g 5-Methyl-thiazolyl-(2)-hydrazin-hydrochlorid (entspr. Ib) (0.1 Mol) werden in 100 ccm 2 n HCl gelöst und bei 60° in obiger Weise mit 50 ccm 30-proz. H_2O_2 versetzt. Nach 2 Stdn. macht man die Lösung alkalisch und unterwirft sie der Wasserdampfdestillation. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und das ausgeschiedene Öl abgetrennt. Nach dem Trocknen über KOH siedet es bei 142°¹¹⁾. Ausb. 3.5 g (35% d. Th.).

4.5-Dimethyl-thiazol (IIc): 17.9 g 4.5-Dimethyl-thiazolyl-(2)-hydrazin (Ic) (0.1 Mol) werden in 100 ccm 2 n HCl in obiger Weise mit 50 ccm 30-proz. H_2O_2 behandelt. Die Lösung wird alkalisch gemacht und das sich abscheidende Öl ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit. Ausb. 4.3 g (34.9% d. Th.). Die Identifizierung erfolgt über das Pikrat, das gelbe Nadeln vom Schmp. 186–187°¹²⁾ bildet.

4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazol (IIId): 23.7 g des Hydrochlorids von Id (0.1 Mol) werden in 200 ccm 2 n HCl gelöst und bei 60° unter Rühren mit 50 ccm 30-proz. H_2O_2 versetzt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich ein roter Niederschlag ab, der nach einer Reaktionsdauer von 2 Stdn. abgesaugt wird. Die verbleibende Lösung engt man i. Vak. ein, macht mit Natronlauge alkalisch und destilliert mit Wasserdampf. Das im Destillat sich abscheidende Öl wird ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man farblose Nadeln, Schmp. 27°⁸⁾. Ausb. 4 g (23.3% d. Th.).

4.4'-Dimethyl-5.5'-dicarbäthoxy-bithiazolyl-(2.2') (IIId): Der im vorstehenden Ansatz abgetrennte rote Niederschlag wird mehrmals mit Wasser gewaschen, i. Vak. getrocknet und in 80 ccm Benzol gelöst. Als dann chromatographiert man die benzolische Lösung in Anteilen von etwa 20 ccm an Aluminiumoxyd. Das mit Benzol entwickelte Chromatogramm weist zwei Hauptzonen auf, und zwar eine gelbe, die die Säule ziemlich rasch durchläuft, und darüber eine orangerote. Aus der mit Benzol eluierten gelben Zone scheiden sich beim Einengen farblose Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 186°¹³⁾ schmelzen. Ausb. 6.5 g (38.4% d. Th.).

$C_{14}H_{16}O_4N_2S_2$ (340.4) Ber. C 49.39 H 4.74 N 8.23 S 18.84

Gef. C 49.13 H 4.75 N 8.56 S 18.83

4.4'-Dimethyl-5.5'-dicarbäthoxy-azothiazol-(2.2') (IVd): Aus der orangeroten Zone gewinnt man beim Verdunsten des Benzols rote, verfilzte Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 196–198° schmelzen¹⁴⁾. Ausb. 1.4 g (7.8% d. Th.).

$C_{14}H_{16}O_4N_4S_2$ (368.4) Ber. N 15.21 Gef. N 15.18

¹¹⁾ J. McLEAN und G. O. MUIR, J. chem. Soc. [London] 1942, 383.

¹²⁾ M. ERNE und H. ERLÉNMEYER, Helv. chim. Acta 31, 658 [1948].

¹³⁾ P. KARRER, P. LEISER und W. GRAF, Helv. chim. Acta 27, 625 [1944].

¹⁴⁾ H. BEYER und G. HENSEKE, Chem. Ber. 82, 148 [1949].

4.4'-Diphenyl-5.5'-dicarbäthoxy-bithiazolyl-(2.2') (IIIe):

a) 30 g des *Hydrochlorids von Ie* (0.1 Mol) werden in 1000 ccm 2 *n* HCl gelöst und bei 60° unter Rühren tropfenweise mit 50 ccm 30-proz. H₂O₂ versetzt, wobei sich die Lösung rot färbt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich allmählich ein dunkelroter, harziger Niederschlag ab, der nach 2 Stdn. abgesaugt und mit Wasser digeriert wird. Der Rückstand wird pulverisiert und i. Vak. getrocknet. Beim kurzen Auskochen des Pulvers mit Äthanol entsteht eine tiefrote Lösung. Der unlösliche, fast farblose Rückstand bildet nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol farblose Nadelbüschel, Schmp. 217–218°. Ausb. 5.3 g (22.9 % d. Th.). Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung zeigt im UV-Licht eine intensiv gelbe Fluoreszenz.

C₂₄H₂₀O₄N₂S₂ (464.5) Ber. C 62.05 H 4.34 N 6.03 Gef. C 61.88 H 4.10 N 6.05

b) 1.2 g *Rubeanwasserstoff* (0.01 Mol) werden in 25 ccm Äthanol mit 4.5 g *α-Chlorbenzoylessigester* (0.02 Mol) 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der roten Lösung fallen nach mehreren Tagen farblose Nadeln aus, die aus Benzol umkristallisiert werden. Ausb. 0.5 g (10.8 % d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit der Substanz aus a) 217–218°.

4.4'-Diphenyl-5.5'-dicarbäthoxy-azothiazol-(2.2') (IVe): Die im vorstehenden Versuch a) erhaltene tiefrote äthanol. Lösung dampft man zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in Benzol auf. Dann wird die benzolische Lösung in Anteilen von etwa 20 ccm an Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus der auftretenden orangeroten Zone lassen sich durch Eluieren mit Benzol nach dem Einengen rote Nadeln isolieren. Ausb. 8.4 g (34.3 % d. Th.). Nach dem Umlösen aus Chloroform/Essigester erhält man kirschrote Nadeln, Schmp. 226°¹⁴⁾.

C₂₄H₂₀O₄N₄S₂ (492.3) Ber. N 11.38 Gef. N 11.28

Unterhalb der orangeroten tritt noch eine schmale, graue Zone auf, aus der geringe Mengen von IIIe isoliert werden konnten.

4-Phenyl-5-carbäthoxy-thiazol (IIe): Oberhalb der orangeroten Zone lassen sich durch Eluieren mit Benzol und nachfolgendes Einengen farblose Nadeln isolieren, die zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert wurden. Schmp. 89–91°⁹⁾. Ausb. 6.1 g (26.3 % d. Th.).

C₁₂H₁₁O₂NS (233.3) Ber. C 61.76 H 4.75 N 6.00 Gef. C 61.61 H 4.63 N 5.80

4-Phenyl-thiazol (II_f): 19.1 g *If* (0.1 Mol) werden in 600 ccm 2 *n* HCl bei 60° mit 50 ccm 30-proz. H₂O₂ versetzt. Nach 2 Stdn. wird der dunkle Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat engt man i. Vak. auf 50 ccm ein und macht mit festem Natriumcarbonat alkalisch. Das sich abscheidende gelbe Öl treibt man mit Wasserdampf über und äthert das Destillat aus. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein farbloses Öl. Ausb. 4.3 g (27 % d. Th.). Die so erhaltene Base wurde als *Pikrat* vom Schmp. 165°¹⁵⁾ identifiziert.

4.4'-Diphenyl-bithiazolyl-(2.2') (III_f): Der im vorstehenden Versuch anfallende dunkle Niederschlag wird nach dem Trocknen i. Vak. in Chloroform gelöst, die Lösung an Aluminiumoxyd chromatographiert und das Chromatogramm mit Benzol entwickelt. Aus der die Adsorptionssäule zuerst verlassenden schwach gelblichen Zone gewinnt man beim Einengen farblose Nadeln, die nach dem Umlösen aus Äthanol bei 222°¹⁶⁾ schmelzen. Ausb. 0.8 g (5 % d. Th.).

C₁₈H₁₂N₂S₂ (320.4) Ber. N 8.74 Gef. N 8.91

¹⁵⁾ G. POPP, Liebigs Ann. Chem. **250**, 280 [1888].

¹⁶⁾ H. LEHR und H. ERLMEYER, Helv. chim. Acta **27**, 493 [1944].

4.4'-Diphenyl-azothiazol-(2.2') (IVf): Oberhalb der gelblichen tritt eine schmale rot-violette Zone auf, aus der nach dem Eluieren mit Benzol dunkelrote Prismen isoliert werden, Schmp. 243–244¹⁷⁾. Ausb. 0.05 g (0.03 % d. Th.). Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

4.5-Diphenyl-thiazol (IIg): 26.7 g fein gepulvertes Ig (0.1 Mol) werden in kleinen Portionen in ein auf 60° erwärmtes Flüssigkeitsgemisch, bestehend aus 250 ccm 2 *n* HCl und 60 ccm 30-proz. H₂O₂, eingetragen. Unter Stickstoffentwicklung beginnt die Abscheidung eines zähen, roten Harzes. Nach Beendigung der Reaktion wird die gelbliche Lösung vom roten Harz abgegossen, i. Vak. eingeeengt, alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem Ausäthern des Destillats hinterbleiben aus der äther. Lösung farblose Nadeln, Schmp. 57°. Ausb. 2.1 g (8.8 % d. Th.).

4.5.4'.5'-Tetraphenyl-bithiazolyl-(2.2') (IIIg): Das im vorstehenden Ansatz abgetrennte rote Harz wird mit Wasser digeriert, i. Vak. getrocknet und in 60 ccm Benzol gelöst. Bei der chromatographischen Adsorption der benzolischen Lösung an Aluminiumoxyd bilden sich drei Hauptzonen, eine gelbe und zwei violette, aus. Beim Eluieren der gelben gewinnt man schwach gelbliche Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 238°¹⁸⁾ schmelzen. Ausb. 4 g (17 % d. Th.). Die Substanz ist in konz. Schwefelsäure löslich; die Lösung fluoresziert orangefarben.



4.5.4'.5'-Tetraphenyl-azothiazol-(2.2') (IVg): Die untere violette Zone in der Säule löst man in Benzol. Beim Einengen der Lösung erhält man dunkelrote Kristalle, die nach dem Umlösen aus Äthanol dunkelrote Nadeln mit grünlichem Oberflächenglanz bilden, Schmp. 252°¹⁴⁾. Ausb. 8.3 g (33.3 % d. Th.). In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tiefblauer Farbe.



Die obere violette Zone wird mit Benzol eluiert, das Lösungsmittel abgedampft und das zurückbleibende violett gefärbte Öl mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillat scheiden sich farblose Nadeln des *4.5-Diphenyl-thiazols* vom Schmp. 57° aus.

¹⁷⁾ H. BEYER, Chem. Ber. 82, 147 [1949].

¹⁸⁾ P. KARRER und F. FORSTER, Helv. chim. Acta 28, 315 [1945].