

Zusammenfassung.

Um etwas über die Bedeutung der induzierenden Eigenschaften der CCl_3 -Gruppe für die Wirkung des DDT zu erfahren, wurde über die bekannte p,p' -Dichlor-diphenylessigsäure das p,p' -Dichlor- α,α -diphenyl-aceton hergestellt. In diesen Verbindungen kann man der $\text{CH}_3\text{CO}-$ und der $\text{HOOC}-$ Gruppe eine induzierende Wirkung auf den Rest der Molekel zuschreiben, die derjenigen der CCl_3 -Gruppe vergleichbar ist. Diese Annahme lässt sich aus der ähnlichen stabilisierenden Wirkung dieser beiden Gruppen auf die Hydratform der dem Chloral entsprechenden Aldehyde ableiten. Weder die p,p' -Dichlor-diphenylessigsäure noch das p,p' -Dichlor- α,α -diphenylaceton zeigen eine deutlich insektizide Wirkung.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

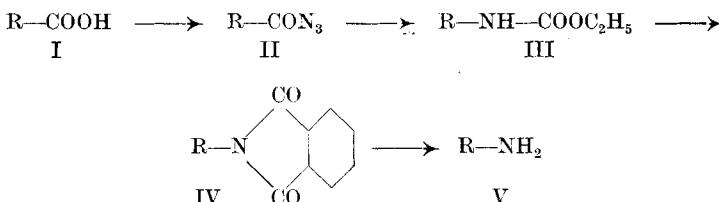
74. Zur Kenntnis des 5-Aminothiazols
und einer Modifikation des Säureabbaus nach *Curtius*

von M. Aeberli und H. Erlenmeyer.

(4. II. 48.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ sind die bekannten Derivate des 5-Aminothiazols zusammengestellt. Die Darstellung des noch unbekannten freien 5-Aminothiazols soll im folgenden beschrieben werden.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir Thiazol-5-carbonsäure²⁾. Die Überführung in das Amin gelang über das Azid¹⁾ unter Abwandlung der von *Ing* und *Manske*³⁾ speziell für säureempfindliche Verbindungen angegebenen Arbeitsvorschrift.



Nach *Ing* und *Manske*³⁾ erhält man aus einer Säure I das Amin V über das Azid II durch Überführung des Azids in ein entsprechendes

¹⁾ H. Erlenmeyer, W. Mengisen und B. Prijs, Helv. **30**, 1865 (1947).

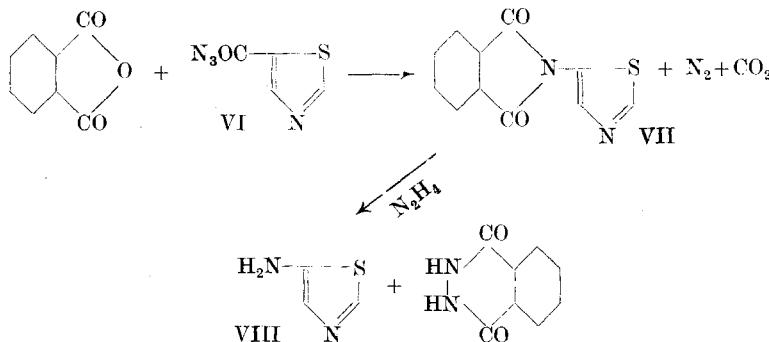
²⁾ H. Erlenmeyer und H. v. Meyenburg, Helv. **20**, 204 (1937).

³⁾ H. R. Ing und R. H. F. Manske, Soc. **1926**, 2348; vgl. auch R. H. F. Manske, Am. Soc. **51**, 1202 (1929); Can. J. Research **4**, 591 (1931); Chem. Abstr. **25**, 4880 (1931).

Urethan III, das dann anschliessend mit Phtalsäureanhydrid umgesetzt wird.

Die Spaltung der gebildeten Phtalimidverbindung IV erfolgt alsdann mit Hydrazinhydrat.

Wir fanden nun, dass sich diese Reaktionsfolge um eine Stufe vereinfachen lässt, indem man ein Säureazid durch Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid in Pyridin direkt mit sehr guten Ausbeuten (80%) in das entsprechende N-substituierte Phtalimid überführen kann.



Wir erhielten so aus dem Thiazol-5-carbonsäureazid (VI) das gelb gefärbte N-Thiazolyl-(5)-phtalimid (VII), das sich durch Umsetzen mit Hydrazinhydrat in das 5-Aminothiazol (VIII) vom Smp. 83—84° überführen liess. Die Lösung von VIII zeigt im ultravioletten Licht eine intensive blauviolette Fluoreszenz.

Die Acetylierung des 5-Aminothiazols führte zu dem früher¹⁾ beschriebenen 5-Acetylaminothiazol vom Smp. 159—160°.

In einem Modellversuch mit Benzazid erhielten wir bei der Umsetzung mit Phtalsäureanhydrid in Pyridin in guter Ausbeute das N-Phenyl-phtalimid vom Smp. 208°.

Experimenteller Teil.

N-Thiazolyl-(5)-phtalimid (VII).

Zu einer Lösung von 1,4 g Phtalsäureanhydrid in 15 cm³ trockenem Pyridin werden 1,4 g Thiazol-5-carbonsäureazid (VI) gegeben und die Lösung auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluss erwärmt. Vom Zeitpunkt des Auftretens der ersten Gasblasen an gerechnet, ist die Reaktion in 15 Minuten beendet.

Das Pyridin wird sodann im Vakuum abdestilliert und der gelbe Rückstand aus absolutem Alkohol umkristallisiert, wobei man das N-Thiazolyl-(5)-phtalimid in zitronengelben Nadelchen vom Smp. 145—145,5° erhält.

Zur Analyse wurde 4 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

2,513 mg Subst. gaben 0,269 cm³ N₂ (21°, 744 mm)
 $C_{11}H_6O_2N_2S$ Ber. N 12,17 Gef. N 12,22%

¹⁾ H. Erlenmeyer, W. Mengisen und B. Prijs, loc. cit.

5-Aminothiazol (VIII).

1,12 g N-Thiazolyl-(5)-phtalimid werden in 15 cm³ absolutem Alkohol erwärmt und zur heißen Lösung 0,3 cm³ Hydrazinhydrat gegeben, worauf sofort Lösung eintritt. Nach 2—3 Minuten fällt ein weißer Niederschlag aus, der aus einem Zwischenprodukt besteht¹⁾. Man erwärmt weitere 20 Minuten und zerstetzt dann den Niederschlag durch Zusatz von 1 cm³ konz. Salzsäure. Nach weiteren 5 Minuten entfernt man den Alkohol im Vakuum.

Der Rückstand wird mit Äther überschichtet und dann 2-n. Sodalösung bis zur Lösung des sekundären Phtalhydrazids zugegeben; man kann so eine vom Phtalhydrazid vollständig freie ätherische Aminlösung erhalten, die über Na₂SO₄ getrocknet wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein hellbrauner krystalliner Rückstand, der mit trockenem Petroläther extrahiert fast reines Amin liefert. Das 5-Aminothiazol krystallisiert aus Petroläther in feinen, etwas graustichigen Nadelchen vom Smp. 83—84°. Es ist in Benzol, Äther und Alkohol gut löslich, schwerer in Petroläther.

Zur Analyse wurde aus Petroläther umkrystallisiert und 10 Stunden über Paraffin getrocknet.

3,700 mg Subst. gaben	4,86 mg CO ₂	und 1,36 mg H ₂ O
2,360 mg Subst. gaben	0,588 cm ³	N ₂ (21°, 729 mm)
C ₃ H ₄ N ₂ S	Ber. C	35,98 H 4,03 N 27,98%
Gef. , , 35,85	, , 4,11	, , 27,75%

Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin ergab das von *H. Erlenmeyer, W. Mengisen und B. Prijs*²⁾ beschriebene Acetyl derivat vom Smp. 159—160°.

N-Phenyl-phtalimid.

Zu einer Lösung von 2,94 g Benzazid³⁾ in 30 cm³ trockenem Pyridin fügt man 2,96 g Phtalsäureanhydrid und erwärmt auf dem Wasserbad. Nach 15 Minuten ist die Gasentwicklung beendet. Das Pyridin wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt der aus Alkohol in weißen Nadeln krystallisierenden Verbindung liegt bei 203°. Ausbeute 3,6 g (80% der Theorie). Eine Mischprobe mit einem Vergleichspräparat vom Smp. 203° zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Mikroanalysen wurden zum Teil im mikroanalytischen Laboratorium *F. Weiser*, zum Teil im mikroanalytischen Laboratorium der Chemischen Anstalt ausgeführt.

Zusammenfassung.

Thiazol-5-carbonsäure-azid liess sich direkt mit Phtalsäureanhydrid zum N-Thiazolyl-(5)-phtalimid umsetzen. Durch Spaltung mit Hydrazinhydrat konnte hieraus 5-Aminothiazol erhalten werden.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ *H. R. Ing und R. H. F. Manske*, Soc. 1926, 2348.

²⁾ loc. cit.

³⁾ *Th. Curtius*, B. 23, 3023 (1890).