

Hans Beyer und Klaus Pommerening<sup>1)</sup>

Über Thiazole, XLV<sup>2)</sup>

## Thiazolyl-(2)-thioharnstoffe und Thiazolyl-(2)-cyanamide

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 31. März 1966)

Bei der Kondensation von Dithiobiuret mit aromatischen  $\alpha$ -Halogen-ketonen im Molverhältnis 1 : 1 entstehen nicht nur Thiazolyl-(2)-thioharnstoffe (1), sondern auch die entsprechenden, symmetrisch substituierten Bis-[thiazolyl-(2)]-amine (2). Erstere bilden mit Benzylchlorid die Thiazolyl-(2)-S-benzyl-isothioharnstoff-hydrochloride, aus denen man mit Ammoniak die freien Basen 3 erhält. Die Thiazolyl-(2)-thioharnstoffe lassen sich mit Blei(II)-acetat im alkalischen Medium unter H<sub>2</sub>S-Abspaltung in Thiazolyl-(2)-cyanamide (4) überführen.

Bisher waren folgende Thiazolyl-(2)-thioharnstoffe bekannt: Thiazolyl-(2)-thioharnstoff<sup>3,4)</sup>, 4-Methyl-<sup>3-7)</sup>, 4,5-Dimethyl-<sup>8)</sup>, 4-Phenyl-<sup>6,9)</sup>, 4-[*p*-Chlor-phenyl]-<sup>10)</sup>, 4-[Furyl-(2)]-<sup>11)</sup> und 4-[5-Methyl-isoxazolyl-(3)]-thiazolyl-(2)-thioharnstoff<sup>12)</sup>. Da diese Verbindungen auf sehr unterschiedlichen Wegen erhalten wurden, erschien eine systematische Untersuchung dieser Stoffklasse reizvoll.

Bereits in der XXVIII. Mitteil.<sup>3)</sup> haben Beyer und Berg eine Synthese des Thiazolyl-(2)- bzw. 4-Methyl-thiazolyl-(2)-thioharnstoffs beschrieben. Als Ausgangsmaterialien unserer weiteren Untersuchungen dienten Dithiobiuret<sup>13)</sup> und folgende aromatische  $\alpha$ -Halogen-ketone:  $\omega$ -Brom-acetophenon bzw. dessen *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *p*-Methyl-, *p*-Methoxy- und *p*-Nitro-Substitutionsprodukte sowie *p*, $\alpha$ -Dibrom-propiofenon und Desylchlorid.

<sup>1)</sup> K. Pommerening, Dissertat. (Teil A), Univ. Greifswald 1965.

<sup>2)</sup> XLIV. Mitteil.: H. Beyer und H. Schilling, Chem. Ber. **99**, 2118 (1966).

<sup>3)</sup> H. Beyer und G. Berg, Chem. Ber. **89**, 1602 (1956).

<sup>4)</sup> S. S. Tiwari und A. Swaroop, J. Indian chem. Soc. **41**, 129 (1964), C. A. **61**, 1849 (1964).

<sup>5)</sup> R. L. Sperry, Amer. Pat. 2470585 (1949), C. A. **43**, 5425 (1949).

<sup>6)</sup> T. Uno und S. Akihama, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **80**, 1015 (1960), C. A. **54**, 22577 (1960); T. Uno, S. Akihama und A. Terada, Japan Analyst **10**, 1122 (1961), C. A. **56**, 13525 (1962).

<sup>7)</sup> H. Nakamura, R. Yoda, M. Isono und Y. Yamamoto, Kyoritsu Yakka Daigaku Kenkyu Nempe **8-9**, 44 (1964), C. A. **61**, 14657 (1964).

<sup>8)</sup> H. Beyer und H. Hantschel, Chem. Ber. **95**, 893 (1962).

<sup>9)</sup> H. G. Moldtmann, Dtsch. Bundes-Pat. 964004 (1957), C. **1958**, 4308.

<sup>10)</sup> R. L. McKee und J. D. Thayer, J. org. Chemistry **17**, 1494 (1952).

<sup>11)</sup> N. O. Saldabol und A. J. Medne, J. allg. Chem. (russ.) **34**, 980 (1964), C. A. **60**, 15852 (1964).

<sup>12)</sup> L. Giammanco, Atti Accad. Sci. Lettere Arti Palermo, Pt. I **23**, 139 (1964), C. A. **62**, 10425 (1965).

<sup>13)</sup> R. L. Sperry, Amer. Pat. 2371112 (1945), C. A. **39**, 3556 (1945); L. C. Lane jr. und R. W. Hamilton, Amer. Pat. 2557980 (1951), C. A. **46**, 1586 (1952); vgl. auch F. Kurzer, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2; Org. Syntheses **35**, 69 (1955).

Bei der Kondensation von Dithiobiuret mit den obengenannten  $\alpha$ -Halogen-ketonen im Molverhältnis 1 : 1 in acetonischer bzw. bei Desylchlorid in äthanolischer Lösung entstehen nicht nur die entsprechend substituierten Thiazolyl-(2)-thioharnstoffe (**1a–h**) (s. Tab. 1), sondern als Nebenprodukte auch die betreffenden Bis-[thiazolyl-(2)]-amine (**2a–h**) (s. Tab. 2). Beide Verbindungsklassen fallen zunächst als Hydrohalogenide an. Ihre Trennung gelingt am besten durch Behandeln mit heißer, starker Natronlauge, in der **1a–h** im Gegensatz zu **2a–h** löslich sind. Die Ausbeuten an **1a–h** schwanken zwischen 40 und 80% und bei **2a–h** zwischen 20 und 6%.

In einigen Literaturangaben<sup>5,8,10</sup> wurden bei der Reaktion von Dithiobiuret mit  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindungen nur Substanzen vom Typ **1** beschrieben, jedoch konnten wir z. B. aus Dithiobiuret und *p*-Chlor- $\omega$ -brom-acetophenon<sup>10</sup>) nicht nur **1b**, sondern in 8-proz. Ausbeute auch **2b** isolieren. Es scheint somit gesichert zu sein, daß bei derartigen Kondensationen im Molverhältnis 1 : 1 stets beide Thioamidgruppen reagieren, wenn auch in unterschiedlichem Mengenverhältnis. Damit im Einklang stehen die Umsetzungen von Dithiobiuret mit Diazo-acetophenon<sup>14</sup>) bzw. von Hydrazin-*N,N'*-bis-thiocarbonsäureamid mit  $\alpha$ -Chlor-acetessigester<sup>15</sup>). Setzt man statt der  $\alpha$ -Brom- die  $\alpha$ -Chlor-ketone ein, so wird die Reaktionszeit länger und das Ausbeuteverhältnis wesentlich zugunsten der Bis-[thiazolyl-(2)]-amine verschoben.

**1a–h** sind gut kristallisierende Substanzen, die sich beim Erhitzen unter Gelb- bis Braunfärbung zersetzen. Einige der als Nebenprodukt anfallenden, symmetrisch substituierten Bis-thiazolyl-amine **2** sind bereits in der Literatur<sup>3,8,14,16</sup>) erwähnt.

Aus den Thiazolyl-(2)-thioharnstoffen (**1**) erhält man mit Benzylchlorid zunächst die Hydrochloride der Thiazolyl-(2)-*S*-benzyl-isothioharnstoffe, aus denen mit Ammoniak die freien Basen (**3**) darstellbar sind, wie an den Beispielen **3a, c, f** gezeigt wird.

Nach der Methode von *McKee* und *Thayer*<sup>10</sup>) spaltet Blei(II)-acetat in alkalischem Medium aus **1a–e, g, h** Schwefelwasserstoff zu den betreffenden Thiazolyl-(2)-cyanamiden (**4a–e, g, h**) ab (Ausbeute 90–98%, s. Tab. 3). [4,5-Dimethyl-thiazolyl-(2)]-cyanamid<sup>8</sup>) sowie **4b**<sup>10</sup>) sind bereits bekannt. Die Konstitution von **4b** wurde von den genannten Autoren<sup>10</sup>) durch Kondensation von Cyanthioharnstoff (als Äthylaminsalz) mit *p*-Chlor- $\omega$ -brom-acetophenon bewiesen. Der Cyanthioharnstoff selbst ist bisher nur aus der Patentliteratur bekannt<sup>17</sup>).

Die IR-Spektren von **4a–e, g, h** zeigen im Absorptionsbereich der Cyanamidgruppierung<sup>18</sup>) zwei bis drei Banden: bei 2170, 2190 und, weniger ausgeprägt, zwischen 2200 und 2280/cm.

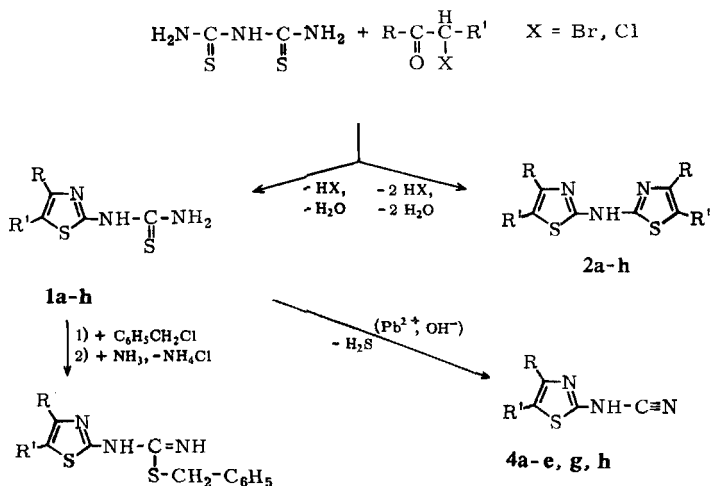
<sup>14</sup>) *L. C. King* und *F. M. Miller*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 367 (1949).

<sup>15</sup>) *E. Bulka* und *H. Beyer*, *Chem. Ber.* **92**, 1447 (1959).

<sup>16</sup>) *J. Tcherniac*, *J. chem. Soc. [London]* **115**, 1071 (1919); *A. Hantzsch*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **61**, 1776 (1928); *B. N. Craver*, *W. Barret*, *A. Cameron* und *J. Feickert*, *J. Amer. pharmac. Assoc.* **40**, 333 (1951), *C. A.* **45**, 8146 (1951); vgl. auch *J. D. Spivack* und *M. Dexter*, *Amer. Pat.* 3 192 225 und 3 201 409, *C. A.* **63**, 9948, 18 098 (1965).

<sup>17</sup>) *N. H. Marsh* und *R. W. Hamilton*, *Amer. Pat.* 2 557 984 (1951), *C. A.* **46**, 1586 (1952).

<sup>18</sup>) *M. Davies* und *W. J. Jones*, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1454 (1958); *M. Kuhn* und *R. Mecke*, *Chem. Ber.* **94**, 3016 (1961); *D. A. Long* und *D. T. L. Jones*, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1033 (1963).



3a, c, f

a: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = Hb: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl-(p), R' = Hc: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Br-(p), R' = Hd: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-(p), R' = He: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>-(p), R' = Hf: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>-(p), R' = Hg: R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Br-(p), R' = CH<sub>3</sub>h: R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

## Beschreibung der Versuche

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Thiazolyl-(2)-thioharnstoffe (1a–g) und der Bis-[thiazolyl-(2)]-amine (2a–g)*

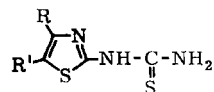
100 mMol *Dithiobiuret* werden in 150–200 ccm Aceton in der Siedehitze gelöst, 100 mMol des  $\alpha$ -Halogen-ketons in 50–120 ccm Aceton zugegeben und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach einigen Min. beginnt die Abscheidung eines Niederschlages, der in der Kälte abgesaugt und mit Aceton gewaschen wird. Zur Trennung der in dem Niederschlag enthaltenen Substanzen (1 und 2) digeriert man ihn unter Rühren mit 500–600 ccm 10-proz. Natronlauge und erhitzt zum Sieden, wobei teilweise Lösung eintritt. Es wird filtriert und der unlösliche Rückstand erneut in gleicher Weise noch ein- bis zweimal mit 200–400 ccm 10-proz. Natronlauge behandelt. Aus den Filtraten scheidet sich schon beim Abkühlen ein Niederschlag aus, der beim Ansäuern mit Salzsäure vollständig wird und aus dem *Thiazolyl-(2)-thioharnstoff*-Derivat besteht (s. Tab. 1).

Bei der Umsetzung mit *p.a.-Dibrom-propiofenon* wurde 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und die Trennung von 1g und 2g zweimal mit je 500 ccm und dann mit 300 ccm 2.5-proz. Natronlauge durchgeführt.

In dem in Natronlauge unlöslichen Produkt, das mehrfach mit Wasser unter anfänglicher Zugabe von etwas Salzsäure gewaschen und getrocknet wird, liegt das betreffende *Bis-[thiazolyl-(2)]-amin* vor (s. Tab. 2).

Aus der Reaktionsmutterlauge lassen sich durch Eingießen in heiße, wäbr. Natriumacetatlösung und weitere Aufarbeitung noch geringe Mengen der obengenannten Substanzen isolieren.

Tab. 1. Dargestellte Thiazolyl-(2)-thioharnstoffe 1a—h

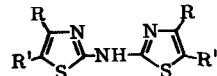


-thiazolyl-(2)-thioharnstoff	Ausb. (%)	Kristallform (Lösungsmittel)	Schmp.*)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
					C	H	N	Br
<b>[4-Phenyl- (1a)</b>	67	farbl. Nadeln (Äthanol)	211—212° <sup>a)</sup> (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (235.3)	Ber. 51.04 Gef. 51.28	3.85 4.33	17.86 17.95	— —
<b>[4-(p-Chlor-phenyl)- (1b)</b>	61	farbl. Nadeln (Äthanol)	235—236° <sup>b)</sup> (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (269.8)	Ber. 44.52 Gef. 44.72	2.99 2.72	15.58 15.78	— —
<b>[4-(p-Brom-phenyl)- (1c)</b>	74	farbl. Nadeln (Äthanol)	238—239° (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> BrN <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (314.2)	Ber. 38.22 Gef. 38.16	2.57 2.88	13.37 13.17	25.43 25.28
<b>[4-p-Tolyl- (1d)</b>	74	farbl. Säulen (Aceton)	217° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (249.4)	Ber. 52.98 Gef. 53.36	4.45 4.35	16.85 16.77	— —
<b>[4-(p-Methoxy-phenyl)- (1e)</b>	80	farbl. Blättchen (Äthanol)	212—213° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (265.4)	Ber. 49.79 Gef. 50.07	4.18 3.83	15.84 15.83	— —
<b>[4-(p-Nitro-phenyl)- (1f)</b>	58	gelbe Kristalle (Dimethylformamid)	231—232° (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (312.4)	Ber. — Gef. —	— —	19.99 20.05	— —
<b>[5-Methyl-4-(p-brom-phenyl)- (1g)</b>	55	farbl. Blättchen (Äthanol)	234° (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> BrN <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (328.3)	Ber. 40.25 Gef. 40.26	3.07 3.02	12.80 12.61	24.34 24.12
<b>[4.5-Diphenyl- (1h)</b>	40	farbl. Stäbchen (n-Propylalkohol)	230—231° (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (311.4)	Ber. 61.71 Gef. 61.52	4.21 4.64	13.49 13.43	S 20.5 <sup>9)</sup> S 20.5 <sup>6)</sup>

\*) Die Schmp. sind nicht korrigiert.

a) Lit.<sup>6)</sup>: 220—220.5°.b) Lit.<sup>10)</sup>: 236—243°.

Tab. 2. Dargestellte Bis-[thiazolyl-(2)]-amine 2a—h



-thiazolyl-(2)]-amin	Ausb. (%)	Farbe Kristallform (Lösungsmittel)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
<b>Bis-[4-phenyl- (2a)</b>	11	gelbe Kristalle (Aceton)	218—220° <sup>a)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (335.5)	Ber. — Gef. —	— —	12.53 12.64
<b>Bis-[4-(p-chlor-phenyl)- (2b)</b>	8	hellgelbe Nadeln (Aceton)	197—198° <sup>b)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (404.4)	Ber. — Gef. —	— —	10.39 10.34
<b>Bis-[4-(p-brom-phenyl)- (2c)</b>	9	hellgelbe Nadeln (Dioxan)	201—202°	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> <sup>d)</sup> (493.3)	Ber. 43.83 Gef. 44.16	2.25 2.83	8.52 8.70
<b>Bis-[4-p-tolyl- (2d)</b>	7	hellgelbe Kristalle (Benzol)	196—197°	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (363.5)	Ber. 66.08 Gef. 66.09	4.71 4.73	11.56 11.25
<b>Bis-[4-(p-methoxy-phenyl)- (2e)</b>	6	farblose Blättchen (Aceton)	191—192°	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (395.5)	Ber. — Gef. —	— —	10.63 10.69
<b>Bis-[4-(p-nitro-phenyl)- (2f)</b>	18	orangefarbene Nadeln (Pyridin)	293—294° (Zers.)	C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (425.5)	Ber. 50.82 Gef. 51.07	2.61 2.92	16.46 16.63
<b>Bis-[5-methyl-4-(p-brom-phenyl)- (2g)</b>	14	farblose Nadeln (n-Propanol)	224—225°	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (521.3)	Ber. 46.08 Gef. 46.38	3.10 3.12	8.06 8.26
<b>Bis-[4.5-diphenyl- (2h)</b>	20	blaßgelbe Blättchen (n-Butanol)	205—206° <sup>c)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (487.7)	Ber. 73.89 Gef. 73.99	4.34 4.43	8.62 8.57

a) Lit.<sup>3)</sup>: 219—221°, Lit.<sup>14)</sup>: 218—220°.b) Lit.<sup>8)</sup>: 199—200°.c) Lit.<sup>3)</sup>: 208—209°.

d) Die Substanz enthält zunächst 1/2 Mol Dioxan, das sich erst durch mehrstg. Erhitzen i. Vak. bei 100° entfernen läßt.

[4.5-Diphenyl-thiazolyl-(2)]-thioharnstoff(1h) und Bis-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)]-amin(2h): 13.5 g (100 mMol) *Dithiobiuret* werden mit 23.1 g (100 mMol) *Desylchlorid* in 100 ccm Äthanol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und der über Nacht bei 0° ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Eine weitere Fraktion läßt sich durch Einengen der Mutterlauge auf 40 ccm isolieren. Der Gesamtniederschlag wird, wie oben beschrieben, dreimal mit je 1200 ccm 2-proz. Natronlauge und anschließend zweimal mit 600 ccm 10-proz. Natronlauge aufgearbeitet. — Der in Natronlauge unlösliche Rückstand wird analog 2a -- g behandelt.

[4-Phenyl-thiazolyl-(2)]-S-benzyl-isothioharnstoff (3a): 1.18 g (5 mMol) 1a werden mit 0.7 ccm (6.1 mMol) *Benzylchlorid* in 40 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und der bei 0° unter Anreiben kristallisierende Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.81 g. Durch Einengen der Mutterlauge können noch weitere 0.6 g isoliert werden. Gesamtausb. 1.41 g (78%). Aus Äthanol farblose Blättchen, Schmp. 195—196° (Zers.).

$C_{17}H_{16}N_3S_2Cl$  (361.9) Ber. C 56.42 H 4.46 N 11.61 Gef. C 56.43 H 5.17 N 11.62

*Freie Base*: Man löst das *Hydrochlorid* heiß in Äthanol, gibt konz. *Ammoniak* zu und versetzt die Lösung bis zur Trübung mit Wasser. Der in der Kälte ausfallende Niederschlag bildet nach Umkristallisieren aus verd. Äthanol farblose Blättchen, Schmp. 106—107°.

$C_{17}H_{15}N_3S_2$  (325.5) Ber. C 62.74 H 4.65 N 12.91 S 19.70  
Gef. C 63.04 H 5.06 N 13.05 S 19.30

[4-(p-Brom-phenyl)-thiazolyl-(2)]-S-benzyl-isothioharnstoff (3c): 0.63 g (2 mMol) 1c werden in 5 ccm Dimethylformamid gelöst, 0.3 ccm (2.6 mMol) *Benzylchlorid* in 20 ccm Äthanol zugegeben und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann dampft man die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein, kocht den Rückstand mit Äthanol unter Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure aus, filtriert heiß vom Ungelösten und versetzt das Filtrat mit Äther, wobei farblose Kristalle ausfallen, Schmp. 187—189° (Zers.). Ausb. 0.44 g (50%).

$C_{17}H_{15}BrN_3S_2Cl$  (440.8) Ber. C 46.32 H 3.43 N 9.53 Gef. C 46.33 H 3.87 N 9.67

*Freie Base*: Analog 3a; aus verd. Äthanol farblose Blättchen, Schmp. 131—132°.

$C_{17}H_{14}BrN_3S_2$  (404.4) Ber. N 10.39 Gef. N 10.53

[4-(p-Nitro-phenyl)-thiazolyl-(2)]-S-benzyl-isothioharnstoff (3f): Zu 0.84 g (3 mMol) 1f in 12 ccm Dimethylformamid werden 0.7 ccm (6.1 mMol) *Benzylchlorid* in 20 ccm Äthanol gegeben. Nach 2 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß wird das *Hydrochlorid* von 3f wie bei 3c isoliert. Ausb. 0.6 g (49%). Die gelbliche Substanz schmilzt bei 186—188° (Zers.).

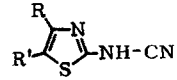
$C_{17}H_{15}N_4O_2S_2Cl$  (406.9) Ber. C 50.18 H 3.72 N 13.77 Gef. C 50.29 H 3.78 N 13.97

Die *freie Base* kristallisiert aus verd. Äthanol in langen, gelben Nadeln, Schmp. 165—166°.

$C_{17}H_{14}N_4O_2S_2$  (370.5) Ber. N 15.12 Gef. N 14.95

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Thiazolyl-(2)-cyanamide (4a—e, g, h)*: 40 mMol der jeweiligen Verbindung 1, die je nach Löslichkeit in viel 5—10-proz. Natronlauge heiß gelöst wird, werden unter Rühren mit 16 g *Blei(II)-acetat* in 200 ccm Wasser tropfenweise innerhalb von 10—15 Min. versetzt und noch 15—20 Min. im Sieden gehalten. Das ausgefallene Bleisulfid wird sofort heiß abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat säuert man in der Kälte mit Essigsäure an, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet.

Bei der Darstellung von 4c und 4g fällt das Cyanamid teilweise schon mit dem Bleisulfid aus. Der Niederschlag wird dann erneut mit 400 bzw. 500 ccm 2-proz. Natronlauge ausgekocht und wie oben weiter verarbeitet (s. Tab. 3).

Tab. 3. Dargestellte Thiazolyl-(2)-cyanamide **4a** – **e**, **g**, **h**

-thiazolyl-(2)]-cyanamid	Schmp. *)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse			
			C	H	N	S
[4-Phenyl- ( <b>4a</b> )	171 – 172°	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S (201.3)	Ber. 59.68 Gef. 59.80	3.51 3.80	20.88 21.11	15.93 15.89
[4-( <i>p</i> -Chlor-phenyl)- ( <b>4b</b> )	s. l. c. <sup>10)</sup>					
[4-( <i>p</i> -Brom-phenyl)- ( <b>4c</b> )	177 – 179°	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> BrN <sub>3</sub> S (280.2)	Ber. 42.87 Gef. 42.71	2.16 2.23	15.00 15.32	— —
[4- <i>p</i> -Tolyl- ( <b>4d</b> )	174 – 176°	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> S (215.3)	Ber. — Gef. —	— —	19.52 19.73	14.89 15.04
[4-( <i>p</i> -Methoxy-phenyl)- ( <b>4e</b> )	162 – 163°	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OS (231.3)	Ber. 57.13 Gef. 57.00	3.92 4.25	18.17 18.20	— —
[5-Methyl-4-( <i>p</i> -brom- phenyl)- ( <b>4g</b> )	201 – 202°	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> BrN <sub>3</sub> S (294.2)	Ber. 44.91 Gef. 45.05	2.74 2.94	14.28 14.34	— —
[4.5-Diphenyl- ( <b>4h</b> )	174 – 176°	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S (277.4)	Ber. — Gef. —	— —	15.15 15.45	11.56 11.45

\*) **4a** – **e**, **g** werden aus Äthanol oder Wasser, in dem die Substanzen ziemlich schwer löslich sind, umkristallisiert und bilden farblose Nadeln, die unter Grün- bis Gelbfärbung schmelzen. **4h** bildet aus verd. Äthanol gelbliche Kristalle.

[136/66]