

Hans Beyer und Klaus Pommerening¹⁾

Über Thiazole, XLVI²⁾

Folgeprodukte der Thiazolyl-(2)-cyanamide

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 31. März 1966)

Durch Addition nucleophiler Reaktionspartner, wie H₂S, H₂O, Anilin und Hydrazin, an die C≡N-Gruppe der Thiazolyl-(2)-cyanamide (1) erhält man Thiazolyl-(2)-thioharnstoffe (2), Thiazolyl-(2)-harnstoffe (3), 3-Phenyl-1-[thiazolyl-(2)]- (4) und 3-Amino-1-[thiazolyl-(2)]-guanidine (5). Letztere bilden mit Acetessigestern über die Hydrazone (7) 1-substituierte 3-Methyl-pyrazolone-(5) (8).

Über die Reaktivität der Cyanamidgruppierung in den Thiazolyl-(2)-cyanamiden, deren Darstellung in der vorstehenden Mitteilung²⁾ beschrieben wurde, lagen bisher nur wenige Beobachtungen vor^{3, 4)}. Danach ist die Nitrilgruppe gegenüber Alkalien beständig, und Ammoniak selbst läßt sich nicht nucleophil anlagern. Unsere Untersuchungen mit den Thiazolyl-(2)-cyanamiden **1a–g** zeigen jedoch, daß sich eine Reihe von Reaktionspartnern an den Kohlenstoff der C≡N-Dreifachbindung nucleophil addieren läßt und das jeweilige Addukt dann unter Protonenwanderung stabilisiert wird.

Während **1a–g** aus den entsprechenden Thiazolyl-(2)-thioharnstoffen unter H₂S-Abspaltung mit Blei(II)-acetat im alkalischen Medium gewonnen wurden²⁾, lassen sich z. B. **1a, d** durch Erhitzen in Ammoniumsulfidlösung umgekehrt wieder in die Thiazolyl-(2)-thioharnstoffe **2a, d** überführen.

Die Verseifung von **1a–g** zu den entsprechenden Thiazolyl-(2)-harnstoffen gelingt nur im sauren Medium, und zwar durch Erhitzen mit 25-proz. Schwefelsäure, was an den Beispielen von **3a, b** gezeigt wird. Von dieser Stoffklasse waren bisher folgende Vertreter bekannt, jedoch wurden sie auf anderen Wegen dargestellt: Thiazolyl-(2)-harnstoff^{5–7)}, 4-Methyl-^{5, 8)}, 4,5-Dimethyl-⁴⁾ und 5-Nitro-thiazolyl-(2)-harnstoff⁷⁾.

3a, b lassen sich andererseits auch durch Umsetzung von Thiobiuret mit ω-Bromacetophenon bzw. *p*-Chlor-ω-bromacetophenon synthetisieren. Bei beiden Verfahren fallen zunächst die Salze an, die auf Zugabe von Natriumacetat die freien Basen liefern. Im IR-Spektrum weisen sie eine C=O-Absorption bei etwa 1700/cm auf.

¹⁾ K. Pommerening, Dissertat. (Teil B), Univ. Greifswald 1965.

²⁾ XLV. Mittel.: H. Beyer und K. Pommerening, Chem. Ber. **99**, 2931 (1966), vorstehend.

³⁾ R. L. McKee und J. D. Thayer, J. org. Chemistry **17**, 1494 (1952).

⁴⁾ H. Beyer und H. Hantschel, Chem. Ber. **95**, 893 (1962).

⁵⁾ S. S. Tiwari und A. Swaroop, J. Indian chem. Soc. **41**, 129 (1964), C. A. **61**, 1849 (1964).

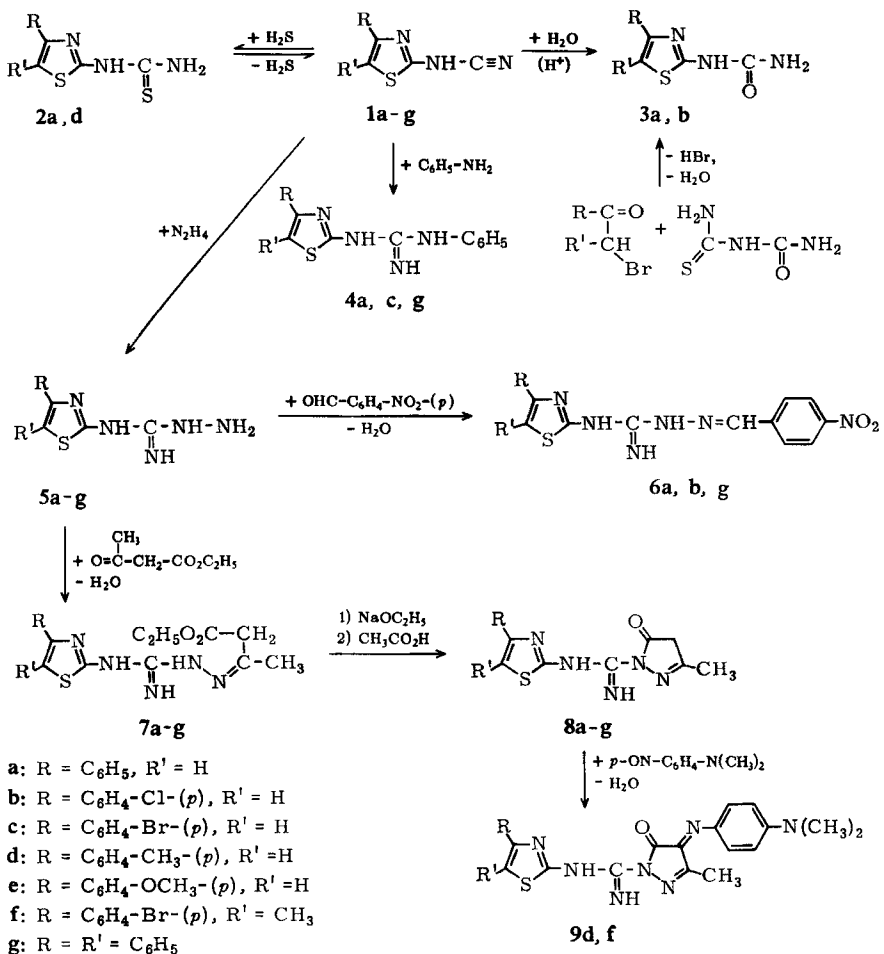
⁶⁾ F. Applegath, M. D. Barnes und R. A. Franz, Amer. Pat. 2857430 (1958), C. A. **53**, 5296 (1959).

⁷⁾ H. D. Brown, A. R. Matzuk und L. H. Sarett, Amer. Pat. 3107251 (1963), C. A. **60**, 2942 (1964).

⁸⁾ M. P. Gertschuk, J. allg. Chem. (russ.) **20** (82), 917 (1950), C. A. **44**, 9443 (1950).

Beim mehrstündigen Erhitzen von **1a, c, g** mit Anilin in Äthanol entstehen in guter Ausbeute die 3-Phenyl-1-[thiazolyl-(2)]-guanidine **4a, c, g**.

Eine wichtige Synthese von Aminoguanidinen basiert auf der Addition von Hydrazin bzw. seinen Derivaten an Cyanamide⁹⁾. Auf diese Weise erhielten wir durch Umsetzung von **1a–g** mit 100-proz. Hydrazinhydrat in 50–81-proz. Ausbeute die bisher unbekanntenen 3-Amino-1-[thiazolyl-(2)]-guanidine **5a–g** (s. Tab. 1). Es sind farblose bis gelbliche, gut kristallisierende Substanzen, die als Aminoguanidine mit *p*-Nitro-benzaldehyd die gelborangefarbenen bis roten 3-[*p*-Nitro-benzylidenamino]-1-[thiazolyl-(2)]-guanidine (**6a, b, g**) bilden.

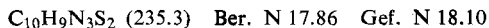


⁹⁾ E. Lieber und G. B. L. Smith, Chem. Reviews **25**, 213 (1939); F. Kurzer und L. E. A. Godfrey, Chem. and Ind. **1962**, 1584.

Über die Umsetzung von Aminoguanidin bzw. seinen Substitutionsprodukten mit β -Ketonsäureestern wurde schon mehrfach berichtet¹⁰⁻¹⁶). Bei der Kondensation von **5a—g** mit Acetessigester im Molverhältnis 1 : 1 erhält man in 68—80-proz. Ausbeute zunächst die Acetessigester-[thiazolyl-(2)-guanyl-hydrazone] **7a—g** (s. Tab. 2). Deren Cyclisierung zu den Pyrazolonen-(5) erfolgt beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Äthanol. Lösung, wobei zunächst — mit Ausnahme von **8g** — die Natriumsalze der 3-Methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-[*N*-thiazolyl-(2)-amidine] **8a—f** ausfallen. Aus der heißen, wäßr.-äthanolischen Lösung der Natriumsalze erhält man auf Zugabe von Eisessig die freien farblosen Verbindungen **8a—g** (s. Tab. 3), die sich jedoch beim Umkristallisieren oft schwach rosa bis bräunlich färben. Sie zeigen die typischen Eigenschaften der Pyrazolone-(5); z. B. tritt mit Eisen(III)-chlorid eine blaue bis blauviolette Färbung auf. Bei der Umsetzung mit *p*-Nitroso-dimethylanilin reagieren sie zu Azomethinfarbstoffen, wie an den Beispielen **9d, f** gezeigt wird.

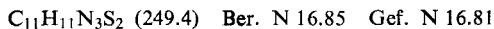
Beschreibung der Versuche

[4-Phenyl-thiazolyl-(2)]-thioharnstoff (**2a**): 1.0 g (5 mMol) **1a** wird in 70 ccm Ammoniumsulfidlösung 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei zunächst Lösung eintritt. Der nach einiger Zeit ausfallende Niederschlag wird mehrfach mit Wasser, dem anfangs einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt werden, gewaschen. Ausb. 1.06 g (90%). Aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle farblose Nadeln, Schmp. 211—212° (Zers.).



Misch-Schmp. mit der in vorstehender Mittel.²⁾ dargestellten Verbindung (dort **1a**, Tab. 1) ohne Depression.

[4-*p*-Tolyl-thiazolyl-(2)]-thioharnstoff (**2d**): 0.54 g (2.5 mMol) **1d** werden in 35 ccm Ammoniumsulfidlösung 40 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei ein kristalliner Niederschlag ausfällt. Nach Aufarbeitung wie bei **2a** Ausb. 0.48 g (77%). Aus Aceton farblose Kristalle, Schmp. 217° (Zers.).



Misch-Schmp. mit der in der vorstehenden Mittel.²⁾ beschriebenen Substanz (dort **1d**, Tab. 1) ohne Depression.

[4-Phenyl-thiazolyl-(2)]-harnstoff (**3a**)

a) 0.3 g (1.5 mMol) **1a** werden in 60 ccm 25-proz. Schwefelsäure 25 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird heiß filtriert, rasch abgekühlt und der ausgefallene kristalline Niederschlag mit viel Wasser gewaschen. Ausb. 0.28 g (85%). Aus Äthanol farblose Blättchen, Schmp. 226° (Zers.).

¹⁰) G. Pellizzari und C. Roncagliolo, Gazz. chim. ital. **31** I, 513 (1901).

¹¹) P. Schestakow und N. Kasakow, J. russ. physik.-chem. Ges. **44**, 1318 (1912), C. **1913** I, 29.

¹²) S. C. De und P. C. Rakshit, J. Indian chem. Soc. **13**, 509 (1936), C. **1937** I, 1937.

¹³) A. Vystrčil und R. Prokeš, Chem. Listy **46**, 670 (1952), C. A. **48**, 165 (1954); Chem. Listy **47**, 160 (1953), C. A. **48**, 3349 (1954).

¹⁴) G. Wolfrum, Amer. Pat. 2906747 (1959), C. A. **54**, 12600 (1960).

¹⁵) H. Beyer und G. Badicke, Chem. Ber. **93**, 826, 2173 (1960).

¹⁶) H. Noack und G. Puhmann, Brit. Pat. 954955, C. A. **61**, 13457 (1964).

b) 1.2 g (10 mMol) *Thiobiuret* werden in 30 ccm siedendem Aceton gelöst, 2.0 g (10 mMol) *ω-Brom-acetophenon* in 20 ccm Aceton zugegeben und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Schon nach wenigen Min. beginnt die Abscheidung eines farblosen Niederschlages, der nach Stehenlassen bei 0° abgesaugt und mit Aceton gewaschen wird. Ausb. an Hydrobromid von **3a**: 2.87 g (96%). Man löst das Salz in Dimethylformamid und versetzt mit wäbr. Natriumacetatlösung. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus Äthanol farblose Blättchen, Schmp. 228° (Zers.).

$C_{10}H_9N_3OS$ (219.3) Ber. C 54.78 H 4.14 N 19.17 Gef. C 54.98 H 4.33 N 18.93

Die IR-Spektren der beiden nach a) und b) hergestellten Verbindungen stimmen überein, Misch-Schmp. 225–227° (Zers.).

[4-(p-Chlor-phenyl)-thiazolyl-(2)]-harnstoff (3b)

a) 0.59 g (2.5 mMol) **1b** werden in 100 ccm 25-proz. Schwefelsäure 20 Min. unter Rückfluß erhitzt, dann wird heiß filtriert, der in der Kälte ausgefallene Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet (0.52 g). Man löst die Substanz in Dimethylformamid und setzt heiße Natriumacetatlösung hinzu. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.48 g (76%). Aus n-Propanol farblose Blättchen, Schmp. 291–292° (Zers.).

$C_{10}H_8ClN_3OS$ (253.7) Ber. C 47.34 H 3.18 N 16.56 Gef. C 47.12 H 3.25 N 16.70

b) 1.2 g (10 mMol) *Thiobiuret* werden in 30 ccm siedendem Aceton gelöst, 2.34 g (10 mMol) *p-Chlor-ω-brom-acetophenon* in 20 ccm Aceton zugegeben und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeiten des Niederschlages wie bei **3a** aus n-Propanol farblose Blättchen, Schmp. 291–292° (Zers.). Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz 290–291° (Zers.).

3-Phenyl-1-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-guanidin (4a): 1.0 g (5 mMol) **1a** wird mit 0.5 ccm (5.5 mMol) *Anilin* in 20 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Stehenlassen über Nacht bei 0° erhält man einen farblosen Niederschlag, der mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen wird. Ausb. 0.9 g (61%). Aus Äthanol farblose Blättchen, Schmp. 177–178°.

$C_{16}H_{14}N_4S$ (294.4) Ber. C 65.28 H 4.79 N 19.03 S 10.89
Gef. C 65.10 H 5.11 N 19.23 S 10.90

3-Phenyl-1-[4-(p-brom-phenyl)-thiazolyl-(2)]-guanidin (4c): 1.4 g (5 mMol) **1c** werden mit 0.5 ccm (5.5 mMol) *Anilin* in 25 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der beim Stehenlassen bei 0° ausfallende Niederschlag wird mit wenig Äthanol gewaschen. Ausb. 1.34 g (72%). Aus Äthanol farblose Blättchen, Schmp. 184–185°.

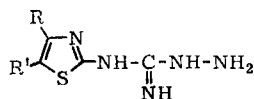
$C_{16}H_{13}BrN_4S$ (373.3) Ber. C 51.48 H 3.51 N 15.01 Gef. C 51.22 H 3.56 N 15.30

3-Phenyl-1-[4,5-diphenyl-thiazolyl-(2)]-guanidin (4g): 0.7 g (2.5 mMol) **1g** werden mit 0.25 ccm (2.7 mMol) *Anilin* in 10 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Stehenlassen bei 0° und Anreiben fällt ein Niederschlag aus, der mit wenig Äthanol gewaschen wird. Ausb. 0.5 g (54%). Aus Äthanol farblose, rhombische Kristalle, Schmp. 211–212°.

$C_{22}H_{18}N_4S$ (370.5) Ber. C 71.32 H 4.90 N 15.12 Gef. C 71.53 H 5.12 N 15.30

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 5a–g (s. Tab. 1): 30 mMol des betreffenden *Thiazolyl-(2)-cyanamids (1a–g)* werden mit 3 ccm (60 mMol) 100-proz. *Hydrazinhydrat* in etwa 100 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Der z. T. schon in der Wärme ausfallende Niederschlag wird bei 0° abgesaugt und mit wenig Äthanol gewaschen. – Bei **1c** werden 200 ccm und bei **1f** 900 ccm Äthanol benötigt.

5a–g bilden aus Äthanol farblose Nadeln bzw. Blättchen.

Tab. 1
 Dargestellte 3-Amino-1-[thiazolyl-(2)]-guanidine **5a–g**


-thiazolyl-(2)-3-amino-guanidin	Ausb. (%)	Schmp. (Zers.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	S
1-[4-Phenyl- (5a)]	72	169–170°	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ S (233.3)	Ber. 51.48 Gef. 51.25	4.75 4.20	30.02 30.34	13.74 13.78
1-[4-(<i>p</i> -Chlor-phenyl)- (5b)]	76	178–179°	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₅ S (267.8)	Ber. 44.86 Gef. 44.83	3.76 4.25	26.16 26.44	—
1-[4-(<i>p</i> -Brom-phenyl)- (5c)]	81	180–181°	C ₁₀ H ₁₀ BrN ₅ S (312.2)	Ber. 38.47 Gef. 38.70	3.23 3.43	22.43 22.54	—
1-[4- <i>p</i> -Tolyl- (5d)]	70	177.5–178.5°	C ₁₁ H ₁₃ N ₅ S (247.3)	Ber. 53.42 Gef. 53.58	5.30 5.02	28.32 28.24	—
1-[4-(<i>p</i> -Methoxy-phenyl)- (5e)]	79	175–176°	C ₁₁ H ₁₃ N ₅ OS (263.3)	Ber. 50.17 Gef. 50.52	4.98 5.25	26.60 26.84	—
1-[5-Methyl-4-(<i>p</i> -brom-phenyl)- (5f)]	74	191°	C ₁₁ H ₁₂ BrN ₅ S (326.2)	Ber. — Gef. —	—	21.47 21.45	—
1-[4.5-Diphenyl- (5g)]	50	174–175°	C ₁₆ H ₁₅ N ₅ S (309.4)	Ber. 62.11 Gef. 61.83	4.89 5.24	22.64 22.63	—

3-[*p*-Nitro-benzylidenamino]-1-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-guanidin (**6a**): 0.58 g (2.5 mMol) **5a** werden heiß in 5 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst, 0.38 g (2.5 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd in 10 ccm Äthanol zugegeben und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene orangefarbene Niederschlag wird in der Kälte abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.72 g (78%). Aus Äthanol gelborangefarbene Nadeln, Schmp. 223–224° (Zers.).

C₁₇H₁₄N₆O₂S (366.4) Ber. C 55.73 H 3.85 N 22.94 S 8.75
Gef. C 55.55 H 3.82 N 22.85 S 8.88

3-[*p*-Nitro-benzylidenamino]-1-[4-(*p*-chlor-phenyl)-thiazolyl-(2)]-guanidin (**6b**): Zu 0.54 g (2 mMol) **5b** in 10 ccm 50-proz. Essigsäure werden in der Hitze 0.3 g (2 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd in 10 ccm Äthanol zugegeben und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei orangefarbene Kristalle ausfallen. Sie werden in der Kälte abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.63 g (79%). Aus Äthanol gelborangefarbene Blättchen, Schmp. 233–234° (Zers.).

C₁₄H₁₃ClN₆O₂S (400.9) Ber. C 50.94 H 3.27 N 20.97 Gef. C 50.89 H 3.31 N 20.85

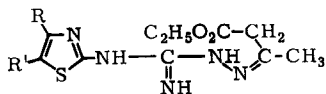
3-[*p*-Nitro-benzylidenamino]-1-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)]-guanidin (**6g**): 0.31 g (1 mMol) **5g** werden in 5 ccm heißer 50-proz. Essigsäure gelöst, mit 0.15 g (1 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd in 5 ccm Äthanol versetzt und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die sofort ausfallenden roten Blättchen werden abgesaugt und mit Äthanol gewaschen, Schmp. 250–251° (Zers.). Ausb. 0.36 g (82%).

C₂₃H₁₈N₆O₂S (442.5) Ber. C 62.43 H 4.10 N 18.99 Gef. C 62.24 H 4.10 N 19.27

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **7a–g** (s. Tab. 2): 10 mMol des betreffenden 3-Amino-1-[thiazolyl-(2)]-guanidins (**5a–g**) werden mit 1.4 ccm (11 mMol) Acetessigester in 50–200 ccm Äthanol etwa 1–2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei 0° und Anreiben fällt ein farbloser Niederschlag aus, der mit wenig Äthanol gewaschen wird. Die entstandenen Hydrazone werden aus Äthanol umkristallisiert.

Bei **7e** wird in 300 ccm Äthanol gearbeitet und die Lösung i. Vak. auf 50 ccm eingengt, wobei zunächst ein Öl anfällt, das beim Stehenlassen fest wird.

Tab. 2
Dargestellte Acetessigester-[thiazolyl-(2)-guan-
nyl-hydrazone] 7a—g



-thiazolyl-(2)-guan- nyl- hydrazone]	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
Acetessigester-[4-phenyl- (7a)	77	127—129°	C ₁₆ H ₁₉ N ₅ O ₂ S (345.4)	Ber. 55.64 Gef. 55.23	5.54 5.79	20.28 20.04
Acetessigester-[4-(p-chlor- phenyl)- (7b)	80	148—149°	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₅ O ₂ S (379.9)	Ber. 50.59 Gef. 50.81	4.78 4.76	18.44 18.20
Acetessigester-[4-(p-brom- phenyl)- (7c)	72	144—146°	C ₁₆ H ₁₈ BrN ₅ O ₂ S (424.3)	Ber. 45.29 Gef. 45.57	4.28 4.36	16.51 16.66
Acetessigester-[4-p-tolyl- (7d)	76	151°	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₂ S (359.5)	Ber. — Gef. —	— —	19.49 19.65
Acetessigester-[4-(p-methoxy- phenyl)- (7e)	68	117—118°	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₃ S (375.5)	Ber. — Gef. —	— —	18.65 18.56
Acetessigester-[5-methyl- 4-(p-brom-phenyl)- (7f)	74	156—157°	C ₁₇ H ₂₀ BrN ₅ O ₂ S (438.4)	Ber. — Gef. —	— —	15.98 15.89
Acetessigester-[4,5-diphenyl- (7g)	80	133—134°	C ₂₂ H ₂₃ N ₅ O ₂ S (421.5)	Ber. — Gef. —	— —	16.62 16.88

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 8a—g (s. Tab. 3): 5 mMol des betreffenden Hydrazons (7a—g) werden in etwa 50—75 ccm Äthanol gelöst und in der Siedehitze mit 20 ccm 5-proz. Natriumäthylat-Lösung versetzt, wobei meist sofort das Natriumsalz ausfällt. Man erhitzt noch 15 Min. unter Rückfluß, läßt erkalten, saugt das Natriumsalz ab und wäscht mit Wasser, Äthanol und Äther nach. Das Salz wird in siedendem Äthanol unter Zugabe von Wasser gelöst, die Lösung heiß mit Essigsäure versetzt und das ausgefallene Pyrazolon-(5) mit Wasser gewaschen.

8a, b, g werden aus Äthanol, 8c aus Dimethylformamid, 8d, e aus n-Propanol und 8f aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

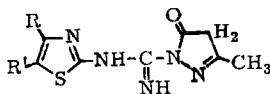
5-Oxo-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-3-methyl-pyrazolin-carbonsäure-(1)-[N-(4-p-tolyl-thiazolyl-(2))-amidin] (9d): 0.63 g (2 mMol) 8d werden in 140 ccm siedendem Äthanol gelöst, mit 0.3 g (2 mMol) p-Nitroso-dimethylanilin in 10 ccm Äthanol versetzt und 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der über Nacht bei 0° ausgefallene Niederschlag wird mit Äthanol gewaschen. Ausb. 0.28 g (31%). Aus Pyridin violette Stäbchen mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 236—237°.

C₂₃H₂₃N₇OS (445.6) Ber. N 22.01 Gef. N 21.85

5-Oxo-4-[p-dimethylamino-phenylimino]-3-methyl-pyrazolin-carbonsäure-(1)-[N-(5-methyl-4-(p-brom-phenyl)-thiazolyl-(2))-amidin] (9f): 0.59 g (1.5 mMol) 8f werden in 80 ccm Äthanol heiß gelöst, 0.23 g (1.5 mMol) p-Nitroso-dimethylanilin in 10 ccm Äthanol zugegeben und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wird bei 0° abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 0.25 g (32%). Aus Pyridin violette Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 226—227°.

C₂₃H₂₂BrN₇OS (524.5) Ber. N 18.70 Gef. N 18.80

Tab. 3
Dargestellte 3-Methyl-pyrazolon-(5)-carbon-
säure-(1)-[N-thiazolyl-(2)-amidine] **8a—g**



3-Methyl-pyrazolon- (5)-carbonsäure-(1)-	Ausb.*) (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	S
-[N-(4-phenyl-thiazolyl- (2))-amidin] (8a)	98	186—187°	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ OS (299.4)	Ber. 56.17 Gef. 56.23	4.38 4.50	23.40 23.41	10.71 10.63
-[N-(4-{ <i>p</i> -chlor-phenyl}- thiazolyl-(2))-amidin] (8b)	93	225—226°	C ₁₄ H ₁₂ ClN ₅ OS (333.8)	Ber. 50.37 Gef. 50.04	3.62 3.91	20.98 20.78	— —
-[N-(4-{ <i>p</i> -brom-phenyl}- thiazolyl-(2))-amidin] (8c)	95	225—227°	C ₁₄ H ₁₂ BrN ₅ OS (378.3)	Ber. 44.45 Gef. 44.62	3.20 3.25	18.52 18.79	— —
-[N-(4- <i>p</i> -tolyl-thiazolyl- (2))-amidin] (8d)	95	217—218°	C ₁₅ H ₁₅ N ₅ OS (313.4)	Ber. — Gef. —	— —	22.35 22.11	— —
-[N-(4-{ <i>p</i> -methoxy- phenyl}-thiazolyl-(2))- amidin] (8e)	69	212—214°	C ₁₅ H ₁₅ N ₅ O ₂ S (329.4)	Ber. — Gef. —	— —	21.26 21.13	— —
-[N-(5-methyl-4-{ <i>p</i> -brom- phenyl}-thiazolyl-(2))- amidin] (8f)	89	198°	C ₁₅ H ₁₄ BrN ₅ OS (392.3)	Ber. 45.93 Gef. 46.22	3.60 3.77	17.85 17.70	— —
-[N-(4.5-diphenyl-thiazo- lyl-(2))-amidin] (8g)	91	177—178°	C ₂₀ H ₁₇ N ₅ OS (375.5)	Ber. — Gef. —	— —	18.65 18.57	— —

*) Die Ausbeuten beziehen sich mit Ausnahme von **8g** auf die zunächst isolierten Natriumsalze. **8g** läßt sich aus der alkalischen Lösung nicht als Natriumsalz isolieren, sondern fällt erst beim Ansäuern aus.

[137/66]