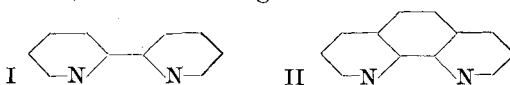


269. Stereochemische Untersuchungen bei Dithiazolylen

von H. Erlenmeyer und K. Menzi.

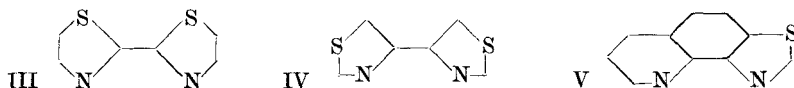
(18. X. 48.)

2,2'-Dipyridyl (I) und Phenanthrolin (II) geben mit Fe^{2+} charakteristische, stabile, diamagnetische komplexe Ionen der Formel $Fe(dipy)_3^{2+}$. Auf Grund dieser Beobachtung wurde dem System $N-C-C-N$ in diesen Verbindungen



eine für Fe^{2+} -Ionen spezifische Struktur zugesprochen¹⁾.

Die Darstellung des 2,2'- (III)²⁾ und des 4,4'-Dithiazolyls (IV)³⁾



sowie des Chinthiazols (V)⁴⁾ gab Gelegenheit, diese struktur- und komplex-chemisch interessante Vorstellung über spezifische Strukturen zu überprüfen. Es zeigte sich, dass keine dieser Verbindungen, obwohl die Gruppe $N-C-C-N$ vorliegt, mit Fe^{2+} -Ionen einen mit dem Dipyridyl-Komplex vergleichbaren Komplex zu bilden vermag.

Die Deutung dieser Ergebnisse kann möglicherweise in einer abweichenden Feinstruktur, d. h. besonders in einer andersartigen Winkelung dieser Gruppe in den Dithiazolylen bzw. im Chinthiazol gesucht werden.

Über die Winkelung solcher Systeme können nun aus einem andersartigen Beobachtungsmaterial Angaben gewonnen werden.

An einer grossen Zahl von substituierten Diphenylderivaten konnte von verschiedenen Autoren gezeigt werden, dass bei geeigneter Substitution eine Aufspaltung der Verbindungen in optische Antipoden möglich ist. Eine Überprüfung des Tatsachenmaterials führte zur Vermutung⁵⁾, dass die Raumbeanspruchung der Substituenten zur Aufhebung der freien Drehbarkeit der C_1-C_1' -Bindung im Diphenylsystem führen kann.

¹⁾ F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 95.

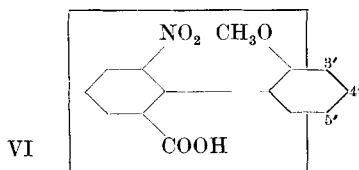
²⁾ H. Erlenmeyer und E. H. Schmid, Helv. **22**, 698 (1939).

³⁾ H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser, Helv. **22**, 938 (1939).

⁴⁾ H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser, Helv. **23**, 328 (1940).

⁵⁾ E. E. Turner und R. J. W. Le Fèvre, J. Soc. Chem. Ind. **45**, 831, 883 (1926); F. Bell und K. Kenyon, J. Soc. Chem. Ind. **45**, 864 (1926); W. H. Mills, J. Soc. Chem. Ind. **45**, 884, 905 (1926).

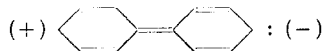
Diese Vorstellung ist mit Sicherheit grundlegend für diese als Atropisomerie bezeichnete Art von Spiegelbildisomerie. Spätere Arbeiten, insbesondere von *Adams*, zeigten jedoch, dass auch bei Diphenylderivaten, die eine identische Anordnung des für die freie Drehbarkeit verantwortlichen Bindungssystems aufweisen, die Feinstruktur durch Substituenten ausserhalb dieses Systems beeinflusst werden kann. So zeigen Derivate des 2-Nitro-6-carboxy-2'-methoxydiphenyls (VI)¹, denen allen die umrahmte Gruppe gemeinsam ist,



in Abhängigkeit von Substituenten in 3', 4'- oder 5'-Stellung eine unterschiedliche Stabilität der optisch aktiven Formen.

Bei der Diskussion dieses Befundes wurde insbesondere angeführt, dass durch die Substituenten beeinflusst werden können: 1. die Valenzwinkel, 2. die Abstände C_1-C_1' und 3. die planare Struktur der aromatischen Ringe.

Erwähnt seien noch die Betrachtungen von *Calvin*²), der das Auftreten von Grenzformen vom Typus



bei bestimmten Substituenten mit der Verkürzung der C_1-C_1' -Bindung und mit der Beeinflussung der Aktivierungsenergie Q der Racemisierung in Zusammenhang bringt und zeigt, wie stark sich bereits eine Bindungsverkürzung von einigen Hundertstel Å auf Q auswirkt.

Alle diese angeführten Faktoren können, wie bereits erwähnt, auch für die Deutung der Abweichung der „Fe²⁺-spezifischen“ Gruppe in den Dithiazolylverbindungen von der im Dipyridyl vorliegenden Gruppierung in Anspruch genommen werden.

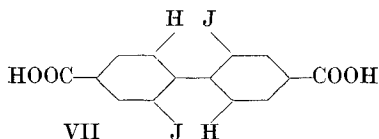
Um die für eine solche stereochemische Diskussion der Dithiazolylstruktur notwendigen experimentellen Unterlagen zu gewinnen, war es erwünscht, über die Spaltbarkeit bzw. Nicht-spaltbarkeit von Dithiazolylverbindungen Untersuchungen anzustellen. Eine erste Reihe von Versuchen, die im Zusammenhang mit dieser Frage unternommen wurden, bilden den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung. An Dithiazolylverbindungen kommen in erster Linie Derivate des 4,4'- und des 5,5'-Dithiazolyls in Betracht.

¹) *H. C. Yuan* und *R. Adams*, *Am. Soc.* **54**, 2966, 4434 (1932); *W. E. Hanford* und *R. Adams*, *Am. Soc.* **57**, 1592 (1935); *S. L. Chien* und *R. Adams*, *Am. Soc.* **56**, 1787 (1934).

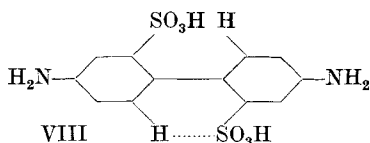
²) *M. Calvin*, *J. org. Chem.* **4**, 256 (1939); *C.* **1940**, I, 687.

Die Eigenart des 5-Rings Thiazol, der nur die Herstellung von 2- bzw. 4- bzw. 5-substituierten Derivaten erlaubt¹⁾, bringt es mit sich, dass für die beabsichtigte sterische Hinderung jeweils nur ein Paar o-ständige Substitutionsstellen zur Verfügung stehen.

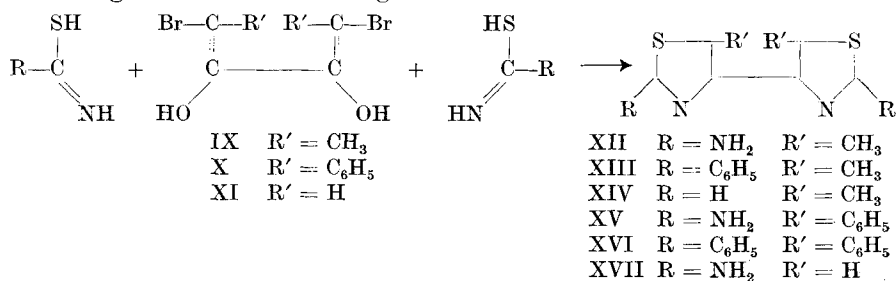
Dass zwei o-ständige Substituenten bei genügender Grösse fähig sind, Atropisomerie zu erzeugen, ist für 4,4'-Dicarboxy-2,2'-dijod-diphenyl (VII)²⁾ und mehrere andere Beispiele von Diphenylverbindungen belegt.



Über die bei der Diskussion solcher Beispiele im Modell einzusetzende Raumbeanspruchung der nicht kugelsymmetrischen o, o'-ständigen Substituenten liegt noch keine gesicherte Theorie vor. In diesem Zusammenhang sei insbesondere auf die Untersuchungen von *Lesslie* und *Turner*³⁾ hingewiesen, die gezeigt haben, dass sich Benzin-2,2'-disulfosäure (VIII) in optische Antipoden spalten lässt. Im Modell ist bei gegebenem Abstand S...H bei einer bestimmten Orientierung der SO₃H-Gruppe freie Drehbarkeit zu finden. Das Versuchsergebnis, das eine sterische Hinderung belegt, deuten daher *Lesslie* und *Turner* in der Weise, dass sie annehmen, dass der von der SO₃H-Gruppe bei Annahme einer Rotation um die C-S-Achse benötigte Raum im Modell einzusetzen ist.



Die für unsere erste Untersuchungsreihe benötigten 4,4'-Dithiazolylderivate wurden aus α, δ -Dibrom- β, γ -diketonen und Thioamiden nach folgendem Schema dargestellt.



¹⁾ Von der Möglichkeit, N-substituierte Dithiazolylyle zu gewinnen, wurde vorerst noch abgesehen.

²⁾ *N. E. Searle* und *R. Adams*, *Am. Soc.* **55**, 1649 (1933).

³⁾ *M. S. Lesslie* und *E. E. Turner*, *Soc.* **1932**, 2394.

Als Halogenketonkomponenten wurden zunächst 1,4-Diphenyl-1,4-dibrom-butandion-(2,3) (X)¹⁾ und 2,5-Dibrom-hexandion-(3,4) (α, α' -Dibrompropionyl) (IX) verwendet. Die Darstellung des letzteren erfolgte nach *J. Wegmann* und *H. Dahn*²⁾ aus Propioin durch Oxydation mit Kupfer(II)acetat³⁾ und Bromierung des entstandenen 3,4-Hexandions. Durch sorgfältigen Ausschluss von Feuchtigkeit konnte bei dieser Bromierung eine sehr gute Ausbeute erzielt werden.

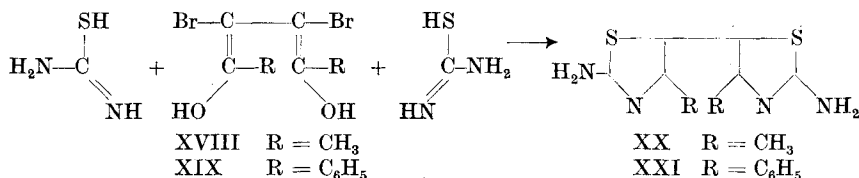
Bei den Kondensationen dieser beiden Halogenketone mit Thioamiden erhielt man die in Tabelle 1 aufgeführten 4,4'-Dithiazolyl-derivate.

Tabelle 1.

Halogenketon	Thioamid	- 4,4'-Dithiazolyl	Smp.
IX	Thioharnstoff	2,2'-Diamino-5,5'-dimethyl (XII) ⁴⁾	285—290°
IX	Thiobenzamid	2,2'-Diphenyl-5,5'-dimethyl (XIII)	187—188°
IX	Thioformamid	5,5'-Dimethyl (XIV)	58—59°
X	Thioharnstoff	2,2'-Diamino-5,5'-diphenyl (XV)	254—256°
X	Thiobenzamid	2,2', 5,5'-Tetraphenyl (XVI)	173°

Schliesslich wurde noch aus Dibrom-diacetyl (XI) und Thioharnstoff 2,2'-Diamino-4,4'-dithiazolyl (XVII) synthetisiert. Da eine Aminogruppe in 2-Stellung des Thiazolkerns die Substituierbarkeit in 5-Stellung wesentlich erleichtert, kann diese Substanz als Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer 5,5'-substituierter 4,4'-Dithiazolylverbindungen Verwendung finden.

Während 4,4'-Dithiazolyl-derivate bereits früher in unserem Laboratorium dargestellt wurden⁵⁾, sind 5,5'-Dithiazolylverbindungen in der Literatur noch nicht beschrieben. Wir konnten diese Verbindungen nach folgendem Schema erhalten.



Als Ausgangsmaterial benötigten wir zunächst das noch unbekannte 3,4-Dibrom-hexandion-(2,5) (1,2-Dibrom-1,2-diacetyl-äthan)

¹⁾ *P. Ruggli* und *P. Zeller*, *Helv.* **28**, 741 (1945).

²⁾ *J. Wegmann* und *H. Dahn*, *Helv.* **29**, 111 (1946).

³⁾ Vgl. *P. Karrer* und *A. v. Segesser*, *Helv.* **18**, 273 (1935); *H. Bloch*, *H. Lehr*, *H. Erlenmeyer* und *K. Vogler*, *Helv.* **28**, 1410 (1945).

⁴⁾ Dieses Diamin lässt sich diazotieren und mit R-Salz zu einem violetten Farbstoff kuppeln.

⁵⁾ *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*, *Helv.* **22**, 938 (1939); *H. Erlenmeyer* und *M. Erne*, *Helv.* **29**, 275 (1946).

(XVIII). Versuche, diese Verbindung durch Bromierung von Acetyl-aceton mit Brom oder mit N-Brom-succinimid zu erhalten, führten auch unter milden Bedingungen nicht zum Ziel. Dagegen gelang die Darstellung durch Anlagerung der berechneten Menge Brom an die Doppelbindung von Diacetyl-äthylen¹). 3,4-Dibrom-hexandion-(2,5) (XVIII) ist zersetzlich, lässt sich jedoch in reinem Zustande ca. 14 Tage aufbewahren.

Ein weiteres verwendetes Halogenketon, 1,4-Diphenyl-2,3-dibrom-butandion-(1,4) (1,2-Dibrom-1,2-dibenzoyl-äthan) (XIX)²) wurde durch Bromierung von trans-Dibenzoyläthylen³) gewonnen.

Mit Thioharnstoff erhielt man aus diesen beiden Halogenketonen folgende 5,5'-Dithiazolylderivate.

Halogenketone	- 5,5'-Dithiazolyl	Smp.
XVIII	2,2'-Diamino-4,4'-dimethyl- (XX)	275—276°
XIX	2,2'-Diamino-4,4'-diphenyl- (XXI)	221—222°

Von den beschriebenen 2,2'-Diamino-dithiazolylverbindungen wurden Salze mit optisch aktiven Säuren hergestellt und auf ihre Spaltbarkeit in optisch aktive Spiegelbildisomere untersucht. An optisch aktiven Säuren gelangten zur Verwendung *d*-Camphersulfonsäure⁴), 2,2'-Dioxy-3,3'-dicarboxy-1,1'-dinaphtyl⁵) und *d*-Mandelsäure. Es konnten jedoch bei keiner der mit diesen Salzen durchgeführten fraktionierten Krystallisationen Anzeichen einer Spaltung in optisch aktive Spiegelbildisomere beobachtet werden.

Das bisherige Ergebnis lässt sich noch nicht für Aussagen über die Struktur des Thiazols auswerten, da mehrere Faktoren für die gefundene Nichtspaltbarkeit verantwortlich gemacht werden können, und über die Eigenschaften entsprechender *o,o'*-Diphenylverbindungen der Diphenyl- und der Dipyridylreihe keine Erfahrungen vorliegen⁶).

Auch modellmässig ist keine Diskussion mit sicherer Grundlage möglich, da die Raumbeanspruchung eines aromatischen —N= im Vergleich zu einer —CH=Gruppe ungewiss ist. In einer neueren Arbeit von *T. S. Lee, I. M. Kolthoff und D. L. Leussing*⁷), in der die sterisch

¹) *K. F. Armstrong und R. Robinson, Soc. 1934, 1650.*

²) *C. Paal und H. Schulze, B. 33, 3799 (1900); 35, 175 (1902).*

³) *C. Weygand und W. Lanzendorf, J. pr. (2) 151, 210 (1938).*

⁴) *A. Reyckler, Bl. (3) 19, 120 (1898); C. 1898 I, 619.*

⁵) Wir danken Herrn Dr. *K. Vogler* für die Überlassung dieses Präparates.

⁶) Auf Grund der Ultraviolett-Absorption nehmen *M. T. O'Shaughnessy und W. H. Rodebush, Am. Soc. 62, 2906 (1940)*, für 2,2'-Dimethyl-diphenyl zumindest eine behinderte Drehbarkeit an, wobei der Zusammenhang zwischen einer auf solche Art ermittelten Behinderung und einer möglichen Atropisomerie nicht gesichert ist.

⁷) *Am. Soc. 70, 2348 (1948).*

bedingte einbasische Natur des 1,10-Phenantrolins dargetan wird, geben die Autoren das in Figur 1 wiedergegebene Strukturbild des Phenantrolins an.

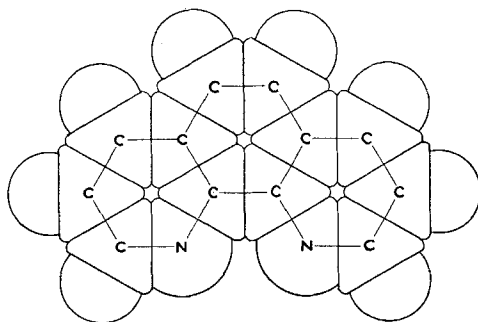


Fig. 1.

Nimmt man einmal an, dass die damit gegebene Struktur der N—C—C—N-Gruppe auch in den Dithiazolylen in vergleichbarer Ausbildung vorliegt — was exakt, z. B. in bezug auf den C—C-Abstand zwischen den Ringen, sicher nicht zutrifft — so ergibt sich für ein o-Phenylderivat ein Strukturbild, in dem sowohl bei coplanarer als auch bei senkrechter Einstellung — unter Annahme einer Schichtdicke¹⁾ von 3,7 Å — der von der Phenylgruppe benötigte Raum den von der —C—C—N-Gruppe eingenommenen Raum überschneidet.

Da aus diesem Modell demnach eine sterische Hinderung abzuleiten ist, muss man auf Grund der gegenteiligen experimentellen Befunde annehmen, dass die benützten Strukturdaten nicht zur Beschreibung der Struktur der N—C—C—N-Gruppe in den untersuchten Dithiazolylen verwendet werden können.

Experimenteller Teil.

2, 5-Dibrom-hexandion-(3, 4) (IX).

50 g Hexandion-(3,4) werden in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben in 100 cm³ trockenem Chloroform unter Feuchtigkeitsausschluss auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung tropft man während ½ Stunde vor der Bromierungslampe oder am Sonnenlicht 140 g trockenes Brom in 150 cm³ Chloroform. Zu Beginn der Reaktion tritt unter HBr-Entwicklung augenblickliche Entfärbung des Broms ein. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 15 Minuten weiter erwärmt, dann das Chloroform unter etwas vermindertem Druck auf dem Wasserbad verjagt und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Der Hauptteil geht bei 93—107°/11 mm über. Nach achtstündigem Stehen des Destillats bei —15° krystallisieren 52 g des gelben Dibromdiketons aus. Die Krystalle werden abgetrennt und das Filtrat nochmals destilliert, wobei man weitere 17 g erhält. Eine dritte Destillation des Restöls ergibt noch 8 g. Gesamtausbeute 77 g (65% der Theorie), Smp. nach Umkrystallisieren aus Ligroin 56°.

¹⁾ Siehe *E. Mack Jr.*, *Am. Soc.* **54**, 2141 (1932); *J. Phys. Chem.* **41**, 221 (1937); *L. Pauling*, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. ed., S. 220 (1940).

2, 2'-Diamino-5, 5'-dimethyl-4, 4'-dithiazolyl (XII).

10 g 2,5-Dibrom-hexandion-(3,4) (IX) und 5,6 g Thioharnstoff werden in 125 cm³ absolutem Alkohol suspendiert. Nach halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur erhitzt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad am Rückfluss. Nach dem Abkühlen saugt man das entstandene Hydrobromid (14,8 g = 95% der Theorie) ab, kocht mit 200 cm³ Wasser auf und gibt tropfenweise konz. HCl bis zur klaren Lösung zu. Es wird von Verunreinigungen abfiltriert und bis zu deutlich alkalischer Reaktion mit verdünntem NaOH versetzt, wobei die freie Base in Form kleiner, weisser Blättchen ausfällt. Ausbeute 7,8 g (94% der Theorie). Die Base bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse Nadeln vom Smp. 285—290° (Zers.), die 2 Mol Krystallalkohol enthalten. Sie ist unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, löslich in warmem Alkohol und Methylalkohol.

Zur Analyse wurde 10 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

4,792 mg Subst. gaben 7,47 mg CO₂ und 1,89 mg H₂O

1,79 mg Subst. gaben 0,401 cm³ N₂ (23°, 724 mm)

C ₈ H ₁₀ N ₄ S ₂	Ber. C 42,46	H 4,45	N 24,76%
(226,31)	Gef. „ 42,54	„ 4,41	„ 24,60%

Pikrat. 0,2 g der Base werden bei ca. 60° in 3 cm³ Butylalkohol gelöst und 0,3 g Pikrinsäure eingetragen. Beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab fällt das Dipikrat aus, das sich, aus viel Alkohol umkrystallisiert, bei 240—250° zersetzt.

4,228 mg Subst. gaben 5,560 mg CO₂ und 0,934 mg H₂O

6,86 mg Subst. gaben 4,911 mg BaSO₄

C ₂₀ H ₁₆ O ₁₄ N ₁₀ S ₂	Ber. C 35,09	H 2,36	S 9,37%
(684,53)	Gef. „ 35,89	„ 2,47	„ 9,83%

2, 2'-Diphenyl-5, 5'-dimethyl-4, 4'-dithiazolyl (XIII).

1,8 g 2,5-Dibrom-hexandion-(3,4) (IX) werden in 20 cm³ Alkohol mit 1,8 g Thio-benzamid unter Zusatz von 2 Tropfen Piperidin 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die entstandenen, feinen Nadeln (1,6 g = 70% der Theorie) werden abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 187—188°.

4,208 mg Subst. gaben 10,618 mg CO₂ und 1,793 mg H₂O

4,300 mg Subst. gaben 0,297 cm³ N₂ (19°, 744 mm)

C ₂₀ H ₁₆ N ₂ S ₂	Ber. C 68,93	H 4,63	N 8,04%
(348,47)	Gef. „ 68,86	„ 4,77	„ 7,90%

Die Base ist unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Essigester, leicht löslich in Chloroform. Sie löst sich nicht in konz. HCl, dagegen in konz. H₂SO₄ unter Salzbildung.

5, 5'-Dimethyl-4, 4'-dithiazolyl (XIV).

Das für dieses Präparat benötigte Thioformamid wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Willstätter und Wirth¹⁾ folgendermassen dargestellt. 100 g Formamid werden in einer Glasstöpselflasche unter Kühlung mit Eis-Kochsalz während 2 Stunden unter kräftigem Rühren mit einem Glasstab portionenweise mit 50 g feingepulvertem P₂S₅ versetzt. Nach Zugabe von 500 cm³ absolutem Äther wird die Flasche in einem geeigneten Apparat 24 Stunden langsam um ihre Längsachse gedreht. Man filtriert sodann und extrahiert den Rückstand nochmals mit 300 cm³ absolutem Äther. Die vereinigten Ätherlösungen werden vorsichtig eingeeengt und die letzten Ätheranteile im Vakuum entfernt. Das so erhaltene, rohe Thioamid nimmt man in der dreifachen Menge Wasser auf, sättigt mit Ammoniumsulfat und schüttelt mit Äther das Hydrat des Thioamids aus. Es wird durch Stehenlassen der Lösung über P₂O₅ entwässert. Beim Zusatz von Petroläther bei -15° scheiden sich 16,8 g reines Thioformamid aus, welches in 350 cm³ absolutem Äther aufgenommen wird.

¹⁾ R. Willstätter und T. Wirth, B. 42, 1908 (1909).

60 cm³ dieser Lösung werden mit 4 g 2,5-Dibrom-hexandion-(3,4) (IX) in 25 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad 1 Stunde am Rückfluss gekocht und die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 20-proz. HCl aufgenommen, ausgeäthert und die saure Lösung mit 20-proz. NaOH alkalisch gemacht. Der ausfallende Niederschlag wird in Äther aufgenommen und der Ätherrückstand (1,2 g = 48% der Theorie) aus Petroläther umkrystallisiert, wobei man farblose Prismen vom Smp. 58—59° erhält.

3,924 mg Subst. gaben 7,081 mg CO₂ und 1,472 mg H₂O
 2,138 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N₂ (20°, 739 mm)
 6,32 mg Subst. gaben 15,001 mg BaSO₄
 C₈H₈N₂S₂ Ber. C 48,95 H 4,11 N 14,27 S 32,67%
 (196,28) Gef. ,, 49,24 ,, 4,20 ,, 14,15 ,, 32,60%

2, 2'-Diamino-5, 5'-diphenyl-4, 4'-dithiazolyl (XV).

5 g 1,4-Dibrom-1,4-diphenyl-butandion-(2,3) (X) und 1,95 g Thioharnstoff werden in 100 cm³ absolutem Alkohol 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Es wird auf ca. 40 cm³ eingengt, mit 50 cm³ Wasser versetzt, mit verdünntem NaOH alkalisch gemacht und die Base abgesaugt. Nach Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle erhält man 4,0 g (91% der Theorie) weisse Blättchen vom Smp. 254—256°. Am Licht färbt sich die Base nach kurzer Zeit braun.

4,098 mg Subst. gaben 9,283 mg CO₂ und 1,465 mg H₂O
 2,215 mg Subst. gaben 0,319 cm³ N₂ (25°, 744 mm)
 4,18 mg Subst. gaben 5,715 mg BaSO₄
 C₁₈H₁₄N₄S₂ Ber. C 61,69 H 4,03 N 15,99 S 18,30%
 (350,44) Gef. ,, 61,82 ,, 4,00 ,, 16,15 ,, 18,78%

Pikrat. 0,1 g der Base in 50 cm³ Äther versetzt man mit 0,3 g Pikrinsäure und lässt 2 Stunden stehen. Das so erhaltene Monopikrat wird aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt nicht bis 360°.

4,015 mg Subst. gaben 7,315 mg CO₂ und 1,070 mg H₂O
 1,896 mg Subst. gaben 0,283 cm³ N₂ (17°, 737 mm)
 C₂₄H₁₇O₇N₇S₂ Ber. C 49,73 H 2,96 N 16,93%
 (579,56) Gef. ,, 49,72 ,, 2,98 ,, 17,04%

2, 2', 5, 5'-Tetraphenyl-4, 4'-dithiazolyl (XVI).

1 g 1,4-Dibrom-1,4-diphenyl-butandion-(2,3) (X) wird mit 0,76 g Thiobenzamid gut gemischt und langsam erhitzt. Bei 80° tritt unter HBr-Entwicklung Kondensation ein. Man erhitzt noch 15 Minuten auf 100° und nimmt mit 10 cm³ konz. H₂SO₄ auf. Beim Giessen der Lösung auf Eis fällt das Produkt in Form gelber Krystalle aus. Aus Essigester erhält man 0,9 g (76% der Theorie) gelblicher Nadeln vom Smp. 173°. In konz. HCl ist die Base nicht löslich.

3,791 mg Subst. gaben 10,609 mg CO₂ und 1,542 mg H₂O
 5,357 mg Subst. gaben 0,296 cm³ N₂ (23°, 745 mm)
 C₃₀H₂₀N₂S₂ Ber. C 76,24 H 4,27 N 5,93%
 (472,60) Gef. ,, 76,37 ,, 4,55 ,, 6,25%

2, 2'-Diamino-4, 4'-dithiazolyl (XVII).

33,2 g symm. Dibrom-diäcetyl (XI)¹⁾ und 21 g Thioharnstoff werden in 300 cm³ absolutem Alkohol 1 Stunde auf dem Wasserbad am Rückfluss gekocht. Das beim Erkalten ausfallende Hydrobromid (47,9 g = 97% der Theorie) wird in 600 cm³ heissem Wasser gelöst und mit konz. NH₃-Lösung versetzt, wobei die Base in braunen Nadeln ausfällt. Nach Umkrystallisieren aus 1400 cm³ 50-proz. Alkohol erhält man 20,0 g braune Nadeln vom Zersp. ca. 240°.

¹⁾ P. Ruggli, M. Herzog, J. Wegmann und H. Dahn, Helv. 29, 98 (1946).

3,968 mg Subst. gaben 5,324 mg CO₂ und 1,105 mg H₂O
 1,618 mg Subst. gaben 0,410 cm³ N₂ (24°, 738 mm)
 C₆H₆N₄S₂ Ber. C 36,35 H 3,05 N 28,26%
 (198,26) Gef. „ 36,61 „ 3,12 „ 28,28%

3, 4-Dibrom-hexandion-(2, 5) (XVIII).

0,8 g Diacetyl-äthylen¹⁾ in 10 cm³ Chloroform werden unter Eiskühlung vor der Bromierungsampe tropfenweise mit 1,15 g Brom in 10 cm³ Chloroform versetzt. Das Brom wird sofort entfärbt. Beim Verdampfen des Chloroforms im Vakuum erhält man 1,8 g (93% der Theorie) rohes 3,4-Dibromhexandion-(2,5). Es wird aus Methanol umkrystallisiert, wobei die Lösung nicht über 50° erwärmt wird, und so als weisses Krystallpulver vom Smp. 82—83° erhalten.

5,343 mg Subst. gaben 5,244 mg CO₂ und 1,534 mg H₂O
 7,436 mg Subst. gaben 10,39 mg AgBr
 C₈H₈O₂Br₂ Ber. C 26,50 H 2,97 Br 58,77%
 (271,95) Gef. „ 26,78 „ 3,21 „ 59,46%

2, 2'-Diamino-4, 4'-dimethyl-5, 5'-dithiazolyl (XX).

2 g 3,4-Dibrom-hexandion-(2,5) (XVIII) werden bei 50° in 40 cm³ absolutem Alkohol gelöst und dann 1,2 g Thioharnstoff eingetragen. Nach 10-stündigem Stehen engt man auf die Hälfte ein, setzt 20 cm³ Wasser zu und macht mit verdünntem NaOH alkalisch, wobei man 1,2 g (72% der Theorie) der Base als braunes Pulver erhält. Nach Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol bildet die Base weisse Nadelchen vom Smp. 275—276°. In verdünntem HCl löst sie sich unter Salzbildung.

3,797 mg Subst. gaben 5,942 mg CO₂ und 1,502 mg H₂O
 1,887 mg Subst. gaben 0,416 cm³ N₂ (23°, 740,5 mm)
 C₈H₁₀N₄S₂ Ber. C 42,46 H 4,45 N 24,76%
 (226,31) Gef. „ 42,70 „ 4,43 „ 24,77%

2, 2'-Diamino-4, 4'-diphenyl-5, 5'-dithiazolyl (XXI).

Die innige Mischung von 5 g 1,4-Diphenyl-2,3-dibrom-butandion-(1, 4) (XIX), erhalten durch Bromierung von trans-Dibenzoyl-äthylen in Chloroform, und 2 g Thioharnstoff wird unter gutem Rühren langsam erwärmt. Bei 110° beginnt die Reaktion unter HBr-Entwicklung. Es wird noch 15 Minuten auf 150° erwärmt und dann in 30 cm³ konz. HCl aufgenommen. Beim Neutralisieren mit NaOH fällt die Base aus, die nach Umkrystallisieren aus Dioxan in farblosen Nadeln vom Smp. 221—222° erhalten wird. Ausbeute 2,1 g (47,5% der Theorie).

4,116 mg Subst. gaben 9,313 mg CO₂ und 1,494 mg H₂O
 2,285 mg Subst. gaben 0,322 cm³ N₂ (20,5°, 740 mm)
 7,18 mg Subst. gaben 9,699 mg BaSO₄
 C₁₈H₁₄N₄S₂ Ber. C 61,69 H 4,03 N 15,99 S 18,30%
 (350,44) Gef. „ 61,74 „ 4,06 „ 15,96 „ 18,55%

Das Dipikrat wird in Essigester dargestellt, aus Nitrobenzol umkrystallisiert und mit Äther ausgewaschen. Es bildet gelbe Nadeln vom Smp. 252—260°, Zersp. 265°.

3,811 mg Subst. gaben 6,252 mg CO₂ und 0,944 mg H₂O
 C₃₀H₂₀O₁₄N₁₀S₂ (808,66) Ber. C 44,55 H 2,49% Gef. C 44,77 H 2,77%

Spaltungsversuche.

Bei den Versuchen, die beschriebenen Verbindungen in optisch aktive Komponenten zu spalten, konnten bei keinem der untersuchten Dithiazolylderivate Anzeichen einer Atropisomerie gefunden werden. Die Methode der Aufarbeitung ist beim ersten Beispiel angeführt. Von den weiteren Spaltungsversuchen, die in der gleichen Weise durchgeführt wurden, sind nur die dabei gebildeten Salze durch ihre Konstanten charakterisiert.

¹⁾ K. F. Armstrong und R. Robinson, loc. cit.

2, 2'-Diamino-5, 5'-diphenyl-4, 4'-dithiazolyl (XV).

1. Mit *d*-Camphersulfonsäure.

a) Isolierung des Salzes.

1,9 g 2, 2'-Diamino-5, 5'-diphenyl-4, 4'-dithiazolyl (XV) werden in 100 cm³ Essigester unter Zusatz von 12 cm³ Methanol heiss gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 2,7 g *d*-Camphersulfonsäure (2 Mol auf 1 Mol Dithiazolylderivat), in 50 cm³ Essigester warm gelöst.

Beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab beginnt sich das Salz langsam abzuscheiden. Alle 25—30 Minuten wird durch Absaugen eine Fraktion abgetrennt (Fraktionen 1—4 der folgenden Tabelle). Durch Einengen der Lösung auf die Hälfte ihres Volumens erhält man eine weitere Fraktion (Nr. 5). Beim vollständigen Verjagen des Lösungsmittels bleibt ein kleiner Rückstand, der nicht mehr krystallisiert.

Fraktion	Gewicht	Smp.	$[\alpha]_D^{21,5}$ (in 80-proz. Äthanol)
1	0,92 g	142—145°	+19,02 ± 1° (c = 3,39)
2	1,20 g	143—144°	20,43 ± 1° (c = 3,46)
3	0,58 g	143—144°	20,38 ± 1° (c = 3,42)
4	0,52 g	143—145°	20,11 ± 1° (c = 3,36)
5	0,89 g	142—145°	19,19 ± 1° (c = 3,78)

Das *d*-Camphersulfonat des 2, 2'-Diamino-5, 5'-diphenyl-4, 4'-dithiazolyls bildet weisse Krystallnadelchen. Es löst sich leicht in Äthanol und Cyclohexanon, schwerer in Aceton. In Äther, Essigester und Wasser ist es unlöslich. Aus Dioxan, Malonester und Benzol lässt es sich umkrystallisieren.

2,679 mg Subst. gaben 0,163 cm³ N₂ (26°, 743 mm)

C₃₈H₄₆O₈N₄S₄ (815,03) Ber. N 6,87 Gef. N 6,79%

b) Isolierung der Base.

Zu 1,0 g 2, 2'-Diamino-5, 5'-diphenyl-4, 4'-dithiazolyl (XV), in 50 cm³ Essigester und 6 cm³ Methanol gelöst, werden 1,42 g *d*-Camphersulfonsäure, in 30 cm³ Essigester gelöst, gegeben. Beide Lösungen haben eine Temperatur von 60°. Man kühlt nun langsam ab. Beim Reiben mit dem Glasstab beginnt eine langsame Krystallisation. Alle 10 Minuten wird vom auskrystallisierten Salz abgesaugt. Man gewinnt so 4 Fraktionen: 610; 360; 475; 900 mg.

Jede einzelne Fraktion wird mit 20 cm³ Wasser verrührt und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit verdünnter Ammoniaklösung versetzt. Das ausgeschiedene 2, 2'-Diamino-5, 5'-diphenyl-4, 4'-dithiazolyl wird abgesaugt, aus Methylalkohol umkrystallisiert und auf optische Aktivität geprüft. Bei allen Fraktionen beträgt die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20,0} = 0 \pm 2^\circ$ (in Äthanol, c = 0,4—0,5).

2. Mit 2, 2'-Dioxy-3, 3'-dicarboxy-1, 1'-dinaphtyl.

Das Salz der Base mit 1 Mol 2, 2'-Dioxy-3, 3'-dicarboxy-1, 1'-dinaphtyl wird in methylalkoholischer Lösung dargestellt und bildet gelbe Nadeln vom Zersp. 239°. Das spezifische Drehvermögen beträgt $[\alpha]_D^{22} = +89,2 \pm 3^\circ$ (in Methanol, c = 0,351).

3. Mit *d*-Mandelsäure.

Das Salz mit 2 Mol *d*-Mandelsäure wird aus Chloroform als weisses Krystallpulver erhalten und kann aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert werden.

3,522 mg Subst. gaben 0,272 cm³ N₂ (21°, 743 mm)

C₃₄H₃₀O₆N₄S₂ (654,73) Ber. N 8,55 Gef. N 8,77%

$[\alpha]_D^{22} = +95,9 \pm 1^\circ$ (in Methanol, c = 0,81)

2, 2'-Diamino-4, 4'-diphenyl-5, 5'-dithiazolyl (XXI).

1. Mit *d*-Camphersulfonsäure.

2 g 2, 2'-Diamino-4, 4'-diphenyl-5, 5'-dithiazolyl (XXI) und 2, 8 g *d*-Camphersulfonsäure (2 Mol pro Mol Dithiazolyl) werden in 150 cm³ Essigester auf dem Wasserbad gelöst. Beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab setzt eine langsame Krystallisation ein.

Das *d*-Camphersulfonat des 2, 2'-Diamino-4, 4'-diphenyl-5, 5'-dithiazolyl stellt ein weisses Krystallpulver dar, das in reinem Zustand bei 252—260° schmilzt und sich bei 265° zersetzt. Es ist in Wasser und in Alkohol löslich, unlöslich ist es in Essigester und Äther. Zur Analyse wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

3,057 mg Subst. gaben 6,259 mg CO₂ und 1,559 mg H₂O

3,012 mg Subst. gaben 0,179 cm³ N₂ (25°, 741 mm)

C₃₈H₄₆O₈N₄S₄ Ber. C 56,00 H 5,69 N 6,87%

(815,03) Gef. „ 55,87 „ 5,71 „ 6,64%

$[\alpha]_D^{21,5} = +21,1 \pm 2^\circ$ (in absolutem Äthanol, $c = 7,13$)

2. Mit *d*-Mandelsäure.

3,5 g 2, 2'-Diamino-4, 4'-diphenyl-5, 5'-dithiazolyl und 3,1 g *d*-Mandelsäure (2 Mol auf 1 Mol Dithiazolyl) werden auf dem Wasserbad in 150 cm³ absolutem Äthanol gelöst. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 40 cm³ absolutem Äther und saugt nach 10 Minuten das ausgefallene Salz ab. Diese Ausfällung wird noch dreimal auf die gleiche Weise wiederholt. Die so erhaltenen Salzfraktionen schmelzen alle nicht bis 300°. Jede einzelne Fraktion wird in 100 cm³ Wasser suspendiert und bis zur schwach alkalischen Reaktion tropfenweise mit verdünnter Ammoniaklösung versetzt. Die freie Base wird abgesaugt. Der Schmelzpunkt aller Fraktionen liegt bei 219—222°. Keine der Fraktionen erweist sich als optisch aktiv.

2, 2'-Diamino-5, 5'-dimethyl-4, 4'-dithiazolyl (XII).

Mit der Camphersulfonsäure.

Man löst 2 g 2, 2'-Diamino-5, 5'-dimethyl-4, 4'-dithiazolyl (XII) und 4,4 g *d*-Camphersulfonsäure (2 Mol auf 1 Mol Dithiazolyl) in 100 cm³ Essigester und 25 cm³ Methanol durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Man lässt abkühlen und leitet durch Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation ein.

Das *d*-Camphersulfonat des 2, 2'-Diamino-5, 5'-dimethyl-4, 4'-dithiazolyls ist in Wasser und Alkohol gut löslich, in Benzol und Chloroform ist es unlöslich. Zur Reinigung löst man in Alkohol und setzt in der Wärme die fünffache Menge Dioxan (80° warm) zu. Beim Abkühlen fällt das Salz als weisses Krystallpulver aus.

3,660 mg Subst. gaben 6,494 mg CO₂ und 1,988 mg H₂O

C₂₈H₄₂O₈N₄S₄ (690,89) Ber. C 48,67 H 6,13% Gef. C 48,42 H 6,07%

$[\alpha]_D^{21,5} = +33,4 \pm 1^\circ$ (in Äthanol, $c = 4,08$)

Die Analysen verdanken wir zum Teil dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA-Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel), zum Teil dem mikroanalytischen Laboratorium der Chemischen Anstalt.

Zusammenfassung.

Um über die Winkelung der N—C—C—N-Gruppe in Dithiazolylen etwas zu erfahren, wurden 4, 4'- und 5, 5'-Dithiazolylderivate hergestellt und auf das Vorhandensein von Atropisomerie geprüft. Spaltbarkeit in optisch aktive Isomere konnte bei keiner der bisher untersuchten Verbindungen beobachtet werden.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.