

Die Mischprobe mit dem bei 152° schmelzenden (VII) gab eine Schmelzpunkts-
erniedrigung von ca. 14°, diejenige mit (I) eine solche von ca. 30°.

3 α -Acetoxy-12-keto- α -tiocholansäure-methylester (VII) aus (X).

22 mg 3 α -Acetoxy-12 α -oxy- α -tiocholansäure-methylester (X) vom Smp. 155—156°
wurden mit 10 mg CrO₃ in 1 cm³ Eisessig 4 Stunden bei 16° stehen gelassen. Die Auf-
arbeitung lieferte farblose flache Nadeln (aus Äther-Petroläther) vom Smp. 152—154°,
die sich nach Mischprobe als identisch mit (VII) erwiesen.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

111. Strukturehemische Untersuchungen XII. Über Thiazolderivate aus dem Dithio-amid der Benzol-1,4-dicarbonsäure

von H. Erlenmeyer, W. Büchler und H. Lehr.

(11. V. 44.)

Im Anschluss an die Kondensationsversuche aliphatischer Di-
thio-amide mit halogenierten Ketonen wird in vorliegender Arbeit
versucht, diese Reaktion auf aromatische Dithio-amide zu übertragen.
Als einfachsten Vertreter aromatischer Dithio-amide wählten wir das
von G. Luckenbach¹⁾ bereits beschriebene Dithio-amid der Benzol-
1,4-dicarbonsäure.

Als Ausgangsmaterial diente 1,4-Dicyan-benzol, das wir in guter Ausbeute aus
p-Dibrombenzol und Kupfer(I)-cyanid erhielten²⁾. Um grössere Mengen des Dithio-amids
zu erhalten, wandten wir folgende Methode an: Eine Lösung von 1 g 1,4-Dicyan-benzol
in 150 cm³ Alkohol wird mit 50 cm³ Alkohol, der mit Ammoniak gesättigt wurde, versetzt.
In diese Lösung wird bei Zimmertemperatur während einer Stunde Schwefelwasserstoff
eingeleitet. Die Lösung bleibt im verschlossenen Gefäss über Nacht stehen. Das aus-
geschiedene Dithio-amid wird abfiltriert und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbe
Krystalle, Smp. 263°. Ausbeute 93,5% der Theorie.

1,512 mg Subst. gaben 0,190 cm³ N₂ (17°, 743 mm)

C₈H₃N₂S₂ Ber. N 14,29 Gef. N 14,46%

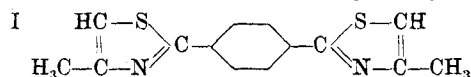
Kondensation mit Chloraceton.

0,5 g Dithio-terephthalsäure-diamid werden mit 20 cm³ Chloraceton am Rückfluss
während 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei alles in Lösung geht. Nach dem Abdestil-
lieren des überschüssigen Chloracetons bleibt ein festes Reaktionsprodukt zurück. Aus
Methanol umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln vom Smp. 166°.

¹⁾ B. 17, 1430 (1884). Dieses Dithio-amid wurde vom Autor benützt, um Isophthalonitril von geringen Mengen des isomeren Terephthalonitrils zu trennen.

²⁾ J. G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt, E. P. 488 642, siehe C. 1939, I, 1062.

Die Analyse stimmt auf das zu erwartende 1,4-Di-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-benzol (I):



1,347 mg Subst. gaben 0,118 cm³ N₂ (17°, 744 mm)

C₁₄H₁₂N₂S₂ Ber. N 10,28 Gef. N 10,10%

Pikrat: Gelbe Krystalle (aus Alkohol), Smp. 212°

2,715 mg Subst. gaben 0,365 cm³ N₂ (18°, 742 mm)

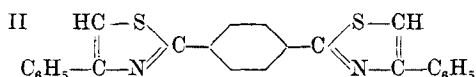
C₂₆H₁₈O₁₄N₈S₂ Ber. N 15,34 Gef. N 15,40%

Kondensation mit ω -Bromacetophenon.

0,2 g Dithio-terephthalsäure-diamid wurden in 40 cm³ Nitrobenzol in der Hitze gelöst und mit 0,45 g ω -Bromacetophenon versetzt. Die Lösung wurde während einer halben Stunde auf 200° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltriert. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man das Kondensationsprodukt in Form glänzender Schuppen. 1,4-Di-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-benzol (II) zeigt einen Schmelzpunkt von 225°.

5,057 mg Subst. gaben 0,303 cm³ N₂ (14°, 744 mm)

C₂₄H₁₆N₂S₂ Ber. N 7,07 Gef. N 6,98%



Kondensation mit 1,4-Dibromdiacetyl.

0,3 g Dithio-terephthalsäure-diamid werden in 120 cm³ Nitrobenzol heiss gelöst und bei einer Temperatur von 100° mit 0,4 g Dibrom-diacetyl versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein festes Kondensationsprodukt aus. Nach dem Filtrieren und Auskochen mit Alkohol erhält man die Substanz in Form eines schwach gefärbten Pulvers. Die Substanz schmilzt nicht unterhalb 360°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, löst sich aber in geringer Menge in heisser konz. Salzsäure, bzw. Bromwasserstoffsäure. Aus den sauren Lösungen fällt auf Zusatz von Wasser oder Alkohol wieder ein amorpher Niederschlag aus. Es ist zu vermuten, dass es sich bei dieser Verbindung um ein hochmolekulares Kondensationsprodukt handelt.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

112. Strukturchemische Untersuchungen XIII.

Zur Kenntnis des Malonsäure-dithio-amids

von H. Lehr, W. Guex und H. Erlenmeyer.

(11. V. 44.)

Im Anschluss an die Kondensationsreaktionen aliphatischer Dithio-amide mit halogenierten Ketonen haben wir das bisher unbekannte Dithio-amid der Malonsäure dargestellt und die Kondensationsreaktionen dieses Körpers mit Chloraceton, ω -Bromacetophenon und 1,4-Dibromdiacetyl untersucht.