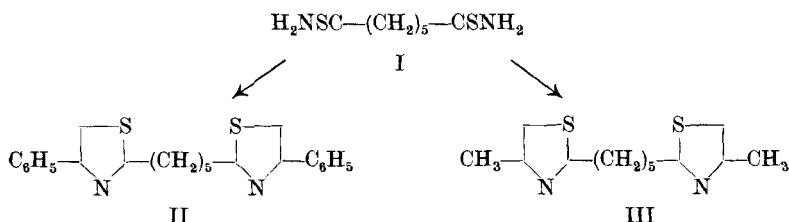


180. Zur Kenntnis des Dithioamids der Pimelinsäure

von H. Lehr, W. Guex und H. Erlenmeyer¹⁾.

(21. VI. 48.)

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über Dithioamide aliphatischer Dicarbonsäuren²⁾ wird in vorliegender Arbeit die Darstellung des Dithioamids der Pimelinsäure und seine Kondensationsfähigkeit mit halogenierten Ketonen zu den entsprechenden Thiazolderivaten beschrieben.



Experimenteller Teil.

Pimelinsäure-dithioamid (I).

Zur Darstellung des Pimelinsäure-dithioamids wurde zunächst Pimelinsäure über das Diamid in das Dinitril übergeführt. In eine Schmelze von 6 g Pimelinsäure wird bei 150° trockenes Ammoniakgas eingeleitet, bis die Reaktionsmasse nahezu fest ist, was ungefähr 4–5 Stunden in Anspruch nimmt. Nach dem Erkalten wird das rohe Pimelinsäure-diamid aus Isoamylalkohol umkrystallisiert. Es wird so als weisses, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Pulver vom Smp. 161° erhalten.

Aus dem Diamid wurde Pimelinsäure-dinitril in Anlehnung an die Vorschrift von W. W. Korschak und J. J. Pachomow³⁾ mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumoxyd als Katalysator dargestellt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Essigsäureanhydrids und der gebildeten Essigsäure unter vermindertem Druck wurde das entstandene Pimelinsäure-dinitril⁴⁾ durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp.₁₂ 171–172°. Ausbeute 3,5 g.

Durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Dinitril wurde das entsprechende Dithioamid I erhalten. 3 g Pimelinsäure-dinitril wurden in 150 cm³ Alkohol gelöst und die Lösung nach Zusatz von 0,5 g Natrium bei –10° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dann wurde 36 Stunden im verschlossenen Gefäss auf dem Wasserbad auf 70° erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck blieb ein hellgelber, öligler Rückstand zurück, der allmählich fest wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus

¹⁾ Vorarbeiten für die hier beschriebenen Versuche verdanken wir Herrn H. J. Micheels.

²⁾ Helv. **27**, 412, 489, 947, 970 (1944); **28**, 165, 1281 (1945); **29**, 1080, 1924 (1946); **30**, 592 (1947).

³⁾ Ž. prikl. Chim. **14**, 632 (1941); C. **1942**, I, 3189.

⁴⁾ Über die Darstellung dieses Dinitrils aus Pentamethylen-bromid oder -chlorid vgl. J. v. Braun, B. **37**, 3588 (1904).

Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man das Pimelinsäure-dithioamid (I) in Form von farblosen, glänzenden Nadeln vom Smp. 130—131°. Reinausbeute 1,8 g.

1,845 mg Subst. gaben 0,240 cm³ N₂ (20°, 737 mm)

C₇H₁₄N₂S₂ Ber. N 14,73% Gef. N 14,70%

Pimelinsäure-dithioamid und ω -Bromacetophenon.

Die alkoholischen Lösungen von 0,2 g Pimelinsäure-dithioamid und 0,2 g ω -Bromacetophenon werden vereinigt und ca. 1 Stunde auf 60° erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleiben 0,3 g eines Rohprodukts, das aus Äthyl- oder Isoamylalkohol umkrystallisiert werden kann. Das Dihydrobromid des α,ω -[Di-4-phenyl-thiazolyl-(2)]-n-pentans (II) schmilzt bei 150°.

4,765 mg Subst. gaben 0,213 cm³ N₂ (20°, 736 mm)

C₂₃H₂₂N₂S₂, 2 HBr Ber. N 5,07% Gef. N 5,04%

Zur Darstellung der freien Base löst man das Hydrobromid in wenig Alkohol und neutralisiert mit verdünnter Sodalösung, wobei sich zunächst ein halbfestes Produkt ausscheidet, das jedoch beim Abkühlen allmählich erstarrt. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol liefert farblose Nadeln vom Smp. 60°.

3,772 mg Subst. gaben 0,235 cm³ N₂ (16°, 746 mm)

C₂₃H₂₂N₂S₂ Ber. N 7,17% Gef. N 7,22%

Pimelinsäure-dithioamid und Chloraceton.

0,3 g Pimelinsäure-dithioamid werden mit einem geringen Überschuss von Chloraceton 1 Stunde auf 60—70° erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Überschuss an Chloraceton durch Ausäthern entfernt. Durch Behandeln des Rückstands mit verdünnter Sodalösung gewinnt man das flüssige α,ω -[Di-4-methyl-thiazolyl-(2)]-n-pentan (III), das in Äther aufgenommen wird. Aus der ätherischen Lösung wird die Base mit 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Das orange gelbe Chloroplatinat wird aus Wasser umkrystallisiert.

7,152 mg Subst. gaben 0,265 cm³ N₂ (24°, 740 mm)

C₁₃H₁₈N₂S₂, H₂PtCl₆ Ber. N 4,14% Gef. N 4,15%

Das auf die übliche Weise dargestellte Dipikrat krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, kugeligen Aggregaten und zeigt den Smp. 115°.

2,588 mg Subst. gaben 0,365 cm³ N₂ (22°, 738 mm)

C₁₃H₁₈N₂S₂, 2 C₆H₅O₇N₃ Ber. N 15,47% Gef. N 15,84%

Die Mikroanalysen wurden in unserem Laboratorium durch Frl. E. Beck ausgeführt.

Zusammenfassung.

Aus Pimelinsäure wurde über das Diamid und das Dinitril das Dithioamid dargestellt. Die Kondensation dieses Dithioamids mit ω -Bromacetophenon führte zu α,ω -[Di-4-phenyl-thiazolyl-(2)]-n-pentan, mit Chloraceton wurde α,ω -[Di-4-methyl-thiazolyl-(2)]-n-pentan erhalten.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.