

3-Methylamino-6-oxy-2,5-bis-[methyl-carbamyl]-pyrazin (XIII): 1 g 1,3-Dimethyl-desimino-xanthopterin-carbonsäure-(9)-methylamid (X) wird mit 70 ccm 1nNaOH 15 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der zunächst klaren Lösung scheidet sich bald ein orangeroter Niederschlag ab. Man läßt nach beendeter Reaktion abkühlen, säuert mit 2nH₂SO₄ an und saugt ab. Aus Äthanol erhält man schöne orangefarbene Nadeln. Ausb. 0.3 g vom Schmp. 252–254°.

C₉H₁₃O₃N₅ (239.2) Ber. C 45.18 H 5.48 N 29.28 Gef. C 45.48 H 5.38 N 29.31

3-Methylamino-6-oxy-2-[methyl-carbamyl]-pyrazin-carbonsäure-(5) (XIV): 0.3 g 1,3-Dimethyl-desimino-xanthopterin-carbonsäure-(9)-methylamid (X) werden mit 30 ccm 1nNaOH 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Zunächst erhält man eine klare Lösung. Nach 15 Min. beginnt die Abscheidung eines roten Niederschlags, der sich nach Ende der Reaktionszeit wieder gelöst hat. Man läßt abkühlen und säuert mit verd. Schwefelsäure an. Die anfallende orangefarbene Substanz wird aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.2 g. Schmp. 208–210° unter Schäumen.

C₈H₁₀O₄N₄ (226.2) Ber. C 42.48 H 4.46 N 24.77 Gef. C 42.71 H 4.52 N 24.66

3-Methylamino-5-oxy-2,6-bis-[methyl-carbamyl]-pyrazin (XV): 0.6 g 1,3-Dimethyl-desimino-isoxanthopterin-carbonsäure-(8)-methylamid (XI) werden mit 20 ccm 1nNaOH 30 Min. zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen und engt i. Vak. vorsichtig auf die Hälfte ein. Der ausfallende Niederschlag stellt das Natriumsalz der Verbindung XV dar. Die freie Verbindung erhält man durch Umkristallisation des Natriumsalzes aus Acetatpuffer p_H 4.62. Ausb. 0.2 g vom Schmp. 188°.

C₉H₁₃O₃N₅·H₂O (257.3) Ber. C 42.02 H 5.88 N 27.23 Gef. C 42.13 H 5.66 N 27.34

3-Methylamino-5-methoxy-2,6-bis-[methyl-carbamyl]-pyrazin (XVI): 0.3 g der Verbindung XV werden in wenig absol. Methanol gelöst und mit einer getrockneten äther. Diazomethanlösung (hergestellt aus 5 g Nitrosomethylharnstoff) bei Zimmertemperatur versetzt. Nach 62stdg. Reaktionszeit saugt man von den wenigen abgeschiedenen Flocken ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Der ölige Rückstand wird durch Aceton zur Kristallisation gebracht. Aus Aceton umkristallisiert, Schmp. 198°. Ausb. 0.15 g.

C₁₀H₁₅O₃N₅·H₂O (271.3) Ber. C 44.27 H 6.32 N 25.82 OCH₃ 11.42
Gef. C 44.48 H 6.38 N 25.93 OCH₃ 11.39

231. Josef Schurz* und Günther Kromer: Notiz über einige Derivate der Thiodiglykolsäure

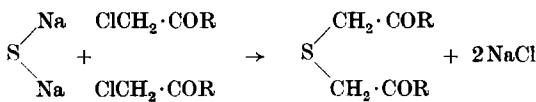
[Aus der Forschungsabteilung V der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG., Oberbruch]
(Eingegangen am 22. Juni 1955)

Durch Umsetzung von Chloressigsäure-Derivaten mit Natrium-sulfid werden einige Thiodiglykolsäure-Abkömmlinge dargestellt. Ihre UV-Spektren werden mitgeteilt.

Im Rahmen einer technischen Arbeit¹⁾ über die Umsetzungsprodukte von Halogenfettsäure-Derivaten mit Stoffen, die die -SNa-Gruppe enthalten, erschien es von Interesse zu untersuchen, in welcher Weise die genannten Verbindungen mit Natriumsulfid reagieren würden. Dies hat auch technisches Interesse wegen der sich bietenden Möglichkeit, sämtliche Komponenten technischer Viskosen durch die Umsetzung mit einem geeigneten Halogenfettsäure-Derivat in stabile Produkte überzuführen, die eine genauere Analyse gestatten als die recht unbeständigen Viskosekomponenten selbst.

*) Neue Anschrift: Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz. 1) J. Schurz, Makromolekulare Chem. 18, 223 [1954]; Papier 9, 333 [1955].

Wie erwartet, reagieren je zwei Moleküle eines Halogenessigsäure-Derivates mit Natriumsulfid unter Bildung von Derivaten der Thiodiglykolsäure:



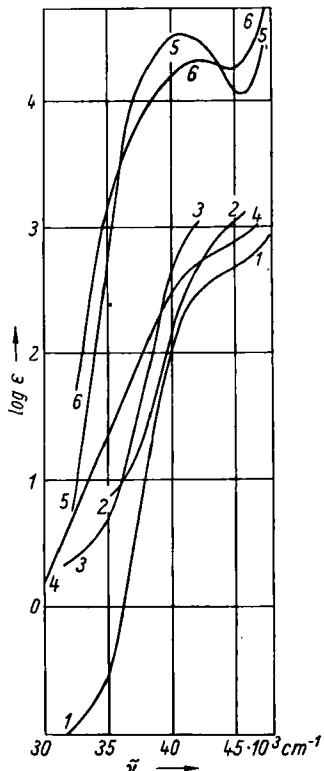
Derartige Verbindungen sind bereits beschrieben²⁾, jedoch durchwegs in älteren Arbeiten und unvollständig, so daß es uns gerechtfertigt erscheint, unsere Ergebnisse hier kurz zusammenzustellen (Tafel 1).

Die Arbeitsmethode ist am Beispiel des Bis-diäthylamids im Versuchsteil beschrieben. Abbild. 1 zeigt die UV-Spektren der Substanzen.

Die erhaltenen Produkte zeigten, soweit sie flüssig waren, die Neigung, unter Verfärbung in dickflüssige, gelb bis braun gefärbte neue Verbindungen überzugehen. Die festen Substanzen dagegen sind beständig.

Bei den UV-Untersuchungen konnten, entsprechend der Erwartung, die Maxima der Verbindungen nicht erreicht werden; was wir beobachten können, ist wahrscheinlich die abfallende Schulter des Dialkylsulfid- (bzw. des Amid- oder Ester-)Maximums, welche alle bereits an der Grenze des Quarz-UV liegen. Bei den phenylsubstituierten Substanzen ist das Maximum des Benzolringes bei 40500 cm^{-1} zu beobachten. Interessanterweise erscheint es durch die Diphenylsubstitution etwas nach dem Kurzwelligen verschoben (42600 cm^{-1}) und gleichzeitig verflacht, was auf einen Kopplungseffekt der beiden aromatischen Ringe hindeuten könnte.

Dem Vorstand der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.G. danken wir für die Erlaubnis zur Publikation dieser Ergebnisse, Hrn. Prof. Fuchs von der Technischen



Abbild. 1. UV-Spektren. 1 Thiodiglykolsäure-diamid in Wasser. 2 Thiodiglykolsäure-bis-methylamid in Wasser. 3 Thiodiglykolsäure-bis-diäthylamid in Wasser. 4 Thiodiglykolsäure-dimethylester in Wasser. 5 Thiodiglykolsäure-dianilid in Äthanol. 6 Thiodiglykolsäure-bis-diphenylamid in Äthanol

Hochschule Aachen für die Möglichkeit, in seinem Institut UV-Messungen durchzuführen, sowie Hrn. cand. phil. W. Zimmerl für die Durchführung einiger UV-Aufnahmen.

²⁾ B. Holmberg u. B. Psilanderhielm, J. prakt. Chem. [2] 82, 445 [1910]; Beilstein III, S. 221; W. Grothe, Arch. Pharmaz. 238, 601 [1900]; G. Frerichs, Arch. Pharmaz. 237, 300 [1899]; vergl. auch Beilstein, Hauptwerk und Ergänzungsbände.

Tafel 1. Dargestellte Thiodiglykolsäure-Derivate

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	Schwefel %	Stickstoff %	Methoxy bzw. Äthoxy %	Schmp. bzw. Sdp.	Aussehen	UV-Spektrum (Abbildung 1)									
									ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	Lösungs- mittel	Kur- ve
I	Thiodiglykolsäure- diamid	$\text{CH}_2\text{-CONH}_2$ S $\text{CH}_2\text{-CONH}_2$	148	—	—	18.54	18.4	—	—	—	—	—	—	—	farblose Kristalle	Wasser	1	
II	Thiodiglykolsäure- bis-methylamid .	$\text{CH}_2\text{-CONHCH}_3$ S $\text{CH}_2\text{-CONHCH}_3$	176	195	18.15	18.78	15.91	—	—	—	—	—	—	—	farblose Nadeln	Wasser	2	
III	Thiodiglykolsäure- bis-diäthylamid	$\text{CH}_2\text{-CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ S $\text{CH}_2\text{-CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	260	261	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	schwach gelbe, öl- artige Flüs- sigkeit	Wasser	3
IV	Thiodiglykolsäure- dimethylester ..	$\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$ S $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$	178	174	—	—	—	—	—	—	34.9	32.1	—	—	Sdp. ₁₅ ~230°	Wasser	4	
V	Thiodiglykolsäure- dianilid	$\text{CH}_2\text{-CONHC}_6\text{H}_5$ S $\text{CH}_2\text{-CONHC}_6\text{H}_5$	300	271	10.66	12.13	9.33	9.16	—	—	—	—	—	—	Schmp. 164–165°	farblose Nadeln	Äthanol	5
VI	Thiodiglykolsäure- bis-diphenylamid	$\text{CH}_2\text{-CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ S $\text{CH}_2\text{-CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	452	409	7.08	6.95	6.2	5.4	—	—	—	—	—	—	Schmp. 137–138°	farblose Kristalle	Äthanol	6

Beschreibung der Versuche

Die Versuchsführung soll am Beispiel der Reaktion von Natriumsulfid mit *N,N*-Diäthyl-chloracetamid beschrieben werden, in den anderen Fällen war sie sinngemäß. Die Reinigung der Substanz erfolgte durch Umkristallisation bzw. bei den Flüssigkeiten durch Vakuumdestillation. Die Ausbeuten betrugen in allen Fällen 60–70% d. Theorie.

Thiodiglykolsäure-bis-diäthylamid: Zu 8 g Na_2S sicc. (oder 24 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (0.1 Mol) in 100 ccm Wasser lässt man vorsichtig 30 g (0.2 Mol) *N,N*-Diäthyl-chloracetamid unter ständigem Rühren einfließen, wobei stärkere Erwärmung eintritt. Nach etwa 2 Stdn. ist die Reaktion beendet, und die Lösung wird auf dem Wasserbad i. Vak. eingeengt, wobei viel Natriumchlorid ausfällt. Wenn alles Wasser abgedampft ist, wird der Rückstand mit absol. Alkohol aufgenommen, filtriert und auf dem Wasserbad i. Vak. destilliert. Nachdem der Alkohol vollständig abgedampft ist, wird das Reaktionsprodukt mit offener Flamme destilliert, wobei es bei 230° bei etwa 15 Torr übergeht. Eine zweite Destillation wird i. Ölumpenvak. vorgenommen.

Analysen: Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten nach Rast, die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl und die Methoxylbestimmungen nach Zeisel. Die UV-Messungen wurden im Spepho-Spektrophotometer von Zeiß-Opton bzw. in einem Beckman-DU-Gerät durchgeführt; gemessen wurde stets in Lösung gegen das reine Lösungsmittel.

232. Franz Fehér und Hans Joachim Berthold: Beiträge zur Chemie des Schwefels XXV¹⁾. Darstellung höherer Sulfide vom Typ $\text{Cl}_3\text{C-S-CCl}_3$ mit Hilfe von Sulfanen

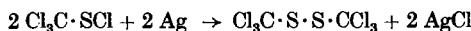
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln]

(Eingegangen am 19. Juli 1955)

Perchlormethylmercaptan, $\text{Cl}_3\text{C-SCl}$, reagiert mit Disulfan, H_2S_2 , unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung von Perchlordimethyltetrasulfid, $\text{Cl}_3\text{C-S-S-S-SCl}_3$. Perchlordimethyltrisulfid, $\text{Cl}_3\text{C-S-S-SCl}_3$, kann analog durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Perchlormethylmercaptan erhalten werden. Neben einigen physikalischen Daten dieser Verbindungen sowie des Perchlordimethyldisulfids, $\text{Cl}_3\text{C-S-S-CCl}_3$, werden die Raman-Spektren der drei Sulfide mitgeteilt.

Zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die Reaktion zwischen Sulfanen, H_2S_x , und Schwefelchloriden versuchten wir die Sulfane (einschließlich H_2S) mit Perchlormethylmercaptan, $\text{Cl}_3\text{C-SCl}$, zur Umsetzung zu bringen, um auf diese Weise höhere organische Sulfide herzustellen.

Von den Sulfiden, die sich vom Perchlormethylmercaptan ableiten, sind bisher das Perchlordimethyldisulfid, $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_2$, und das Perchlordimethyltrisulfid, $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_3$, beschrieben worden^{2, 3)}. Nach P. Klason²⁾ lässt sich das Disulfid am besten durch längere Einwirkung von Silberpulver auf $\text{Cl}_3\text{C-SCl}$ nach der Gleichung



I

¹⁾ XXIV. Mitteil.: F. Fehér u. H. J. Berthold, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ P. Klason, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2376 [1887]; B. Rathke, Liebigs Ann. Chem. 167, 209 [1873].

³⁾ Perchlordimethylsulfid ist nach Angaben von H. Feichtinger und J. Moos (Chem. Ber. 81, 371 [1948]) sehr zersetzblich und konnte bisher noch nicht isoliert werden.