

Die Versuche mit verschiedenen Petrolätherfraktionen und Aluminiumoxyd-Präparaten demonstrieren sehr eindrücklich, dass chromatographische Arbeiten nicht durch die Angabe des verwendeten Lösungs- und Adsorptionsmittels allein reproduzierbar beschrieben werden können und geben auch die Erklärung für den nicht seltenen Fall, wo chromatographische Arbeiten bei Verwendung von Adsorptions- oder Lösungsmitteln anderer Herkunft und Qualität plötzlich nicht mehr ohne weiteres reproduzierbar sind.

Basel, den 2. Februar 1944,
Wissenschaftlich-Analytisches Laboratorium
der *F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.*

47. Strukturchemische Untersuchungen IX.

Zur Kenntnis des Adipinsäure-di-thioamids

von H. Erlenmeyer und G. Bischoff.

(9. II. 44.)

Das Problem der Ähnlichkeit bei chemischen Verbindungen stellt sich einmal mit der Tatsache, dass häufig Verbindungen, die in der Zusammensetzung stark verschieden sind, in den Eigenschaften übereinstimmen. Zum anderen gehört in diesen Zusammenhang aber auch die Beobachtung, dass Verbindungen, die nach der Struktur der reaktionsfähigen Gruppen als nahe verwandt zu bezeichnen sind, sich bei der Prüfung des reaktiven Verhaltens als stark verschieden erweisen. In den wenigsten Fällen lässt sich anhand der klassischen Strukturformeln eine befriedigende Deutung solcher Ähnlichkeiten bzw. solcher Unterschiede geben.

Im folgenden soll über die Fortsetzung von Versuchen berichtet werden¹⁾, die unternommen wurden, um für das Studium des mangelnden Reaktionsvermögens bei Verbindungen, die der Formel nach befähigt sein sollten, eine Kondensationsreaktion unter Bildung von Derivaten des Thiazols zu geben, ein grösseres Vergleichsmaterial zu erhalten²⁾.

In der Reihe solcher Verbindungen schien uns in diesem Zusammenhang besonders die Ausnahmestellung der Mono- und Di-thioamide der Oxalsäure bemerkenswert.

Rubeanwasserstoff gibt, wie zahlreiche Versuche zeigten, weder mit Chloraceton noch mit Chloressigsäure-ester eine glatte Thiazol-

¹⁾ Auszug aus der Diss. *G. Bischoff*, Basel 1944.

²⁾ Siehe *H. Erlenmeyer* und *F. Heitz*, *Helv.* **25**, 832 (1942).

kondensation. Auf der andern Seite ermöglicht die Struktur des Rubeanwasserstoffs die Bildung einer Reihe von sehr charakteristischen Metall-Komplexverbindungen.

Da von den höheren Homologen der Dicarbonsäure-Reihe noch keine Di-thioamide bekannt sind, interessierten wir uns für die Herstellung solcher Verbindungen und beschreiben im folgenden vorerst die Synthese und die Eigenschaften des Di-thioamids der Adipinsäure.

Ausgehend von Adipinsäure konnte in Befolgung der Angaben von W. W. Korschak und J. J. Pachomow¹⁾ im Ammoniakstrom das Adipinsäure-diamid erhalten werden, das in Gegenwart von Ammoniummolybdat durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid in das Adipinsäure-dinitril verwandelt wird. Für die Überführung des Dinitrils in das Di-thioamid hat sich folgende Arbeitsweise bewährt. Zu 200 cm³ absolutem Alkohol gibt man 0,7 g Natrium, sättigt die Lösung bei -10° mit Schwefelwasserstoff und fügt 4 g Adipinsäure-dinitril hinzu. Beim Erwärmen auf 70° während 30 Stunden in einer verschlossenen Flasche erfolgt die Umsetzung. Beim Abkühlen scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form gelblicher Krystalle ab. Nach der Abtrennung lässt sich aus der Mutterlauge durch Einengen noch eine weitere Menge gewinnen. Adipinsäure-di-thioamid kann aus Wasser umkrystallisiert werden und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 180°.

4,178 mg Subst. gaben 6,33 mg CO₂ und 2,5 mg H₂O

3,050 mg Subst. gaben 0,148 cm³ N₂ (16°, 742 mm)

C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₂	Ber. C 40,91	H 6,81	N 15,91%
Gef. „	41,34	„ 6,69	„ 15,84%

Zum Studium des reaktiven Verhaltens untersuchten wir die Kondensation mit Chloraceton, die in diesem Falle positiv verläuft. 1 g Adipinsäure-di-thioamid und 1 g Chloraceton werden miteinander gemischt und langsam auf 50—70° erwärmt. Die Reaktion tritt plötzlich unter Temperatursteigerung ein. Die feste Reaktionsmasse wird zur Entfernung des überschüssigen Chloracetons mit Äther gewaschen. Das verbleibende α - ω -Di[4-Methyl-thiazolyl-(2)]-butan-dihydrochlorid wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die weissen Krystalle zeigen einen Schmelzpunkt von 251°.

5,524 mg Subst. gaben 0,413 cm³ N₂ (17°, 744 mm)

C₁₂H₁₈N₂S₂Cl₂ Ber. N 8,62 Gef. N 8,57%

Zu erwähnen ist noch, dass Adipinsäure-di-thioamid mit Metallsalzen keine charakteristischen Komplexsalze bildet.

Für die Ausführung der Mikroanalysen sind wir dem mikroanalytischen Laboratorium der Gesellschaft für chemische Industrie (Hrn. Dr. H. Gysel) zu Dank verpflichtet.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ J. chim. appl. (russ.) 14, 632 (1941); C. 1942, I, 3189.