

lösung durch Aluminiumoxyd filtriert. Aus Methanol krystallisierte die Substanz in spitzigen Blättchen vom konstanten Smp. 128—129°. Mit Tetranitromethan entstand eine bräunlichgelbe Färbung. Zur Analyse wurde bei 140° im Hochvakuum sublimiert.

3,748 mg Subst. gaben 11,689 mg CO₂ und 3,750 mg H₂O

C₃₀H₄₈O Ber. C 84,84 H 11,39%

Gef. „ 85,11 „ 11,20%

[α]_D¹⁶ = +45,6° (c = 1,081)

Das auf dem üblichen Wege hergestellte Oxim schmolz bei 188,5—190,5°.

γ -Lanosten. 80 mg γ -Lanostenen wurden mit Semicarbazid-acetat (aus 100 mg Semicarbazid-hydrochlorid und 200 mg Natriumacetat) in 25 cm³ Methanol 1 Stunde gekocht. Das beim Erkalten ausfallende Semicarbazid schmolz bei 222—225°. Es wurde mit einer Lösung von 0,6 g Natrium in 10 cm³ absolutem Alkohol unter Zugabe eines Tropfens Hydrazinhydrat im Einschlusserohr 8 Stunden auf 180° erhitzt. Der Ätherauszug des Reaktionsgemisches wurde mit verdünnter Säure, verdünnter Lauge und Wasser gewaschen und lieferte den rohen Kohlenwasserstoff. Filtrieren in Hexanlösung durch Aluminiumoxyd ergab nach Konzentration des Filtrats farblose, silbrige Blättchen vom Smp. 93—94,5°. Mit Tetranitromethan entstand eine intensive gelbbraune Färbung. Zur Analyse wurde im Vakuumexsikkator 5 Tage über Kaliumhydroxyd getrocknet.

3,782 mg Subst. gaben 12,153 mg CO₂ und 4,144 mg H₂O

C₃₀H₅₀ Ber. C 87,73 H 12,27%

Gef. „ 87,69 „ 12,26%

[α]_D¹⁶ = +75,5° (c = 0,689)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg.
Technischen Hochschule, Zürich.

56. Strukturchemische Untersuchungen X.

Zur Kenntnis des reaktiven Verhaltens von Di-thio-amiden
aliphatischer Dicarbonsäuren
von H. Lehr und H. Erlenmeyer.

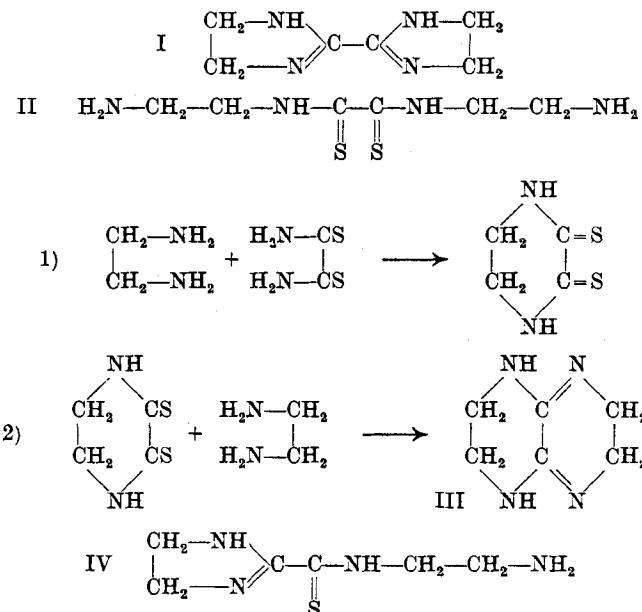
(12. II. 44.)

Die Herstellung des Di-thio-amids der Adipinsäure durch H. Erlenmeyer und G. Bischoff¹⁾ ermöglichte das vergleichende Studium von einigen Kondensationsreaktionen mit Di-thio-amiden, über die wir in vorliegender Arbeit berichten wollen.

G. Forssell²⁾ erhielt bei der Kondensation von Rubeanicwasserstoff mit Äthylendiamin eine krystallisierte, schwefelfreie, bei 290—300° unter Zersetzung schmelzende Substanz, der er die Konstitution eines Bis-Imidazolins (I) zuschrieb. Als hypothetisches Zwischenprodukt wurde die lineare Verbindung von der Formel II angenommen.

¹⁾ Helv. 27, 412 (1944). ²⁾ B. 24, 1846 (1891).

In einer späteren Arbeit¹⁾, die das gleiche Problem ausführlicher behandelt, schlägt *Forssel* das Reaktionsschema 1) und 2) vor und spricht dem Endprodukt die recht unwahrscheinliche Konstitutionsformel III zu.



Bei Einhaltung der Versuchsbedingungen *Forssel's*, der Äthylendiaminhydrat ohne Lösungsmittel auf das Thio-amid einwirken liess, erhielten wir ebenfalls einen krystallisierten, bei 290—298° unter Zersetzung schmelzenden Körper. Wurde jedoch die Kondensation in alkoholischer Lösung ausgeführt, wobei auf ein Rubeanolwasserstoff 2 Mole Äthylendiaminhydrat zur Einwirkung kamen, dann konnte nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad²⁾, nach dem Erkalten, ein krystallisiertes Reaktionsprodukt erhalten werden, aus dem sich eine farblose, schwefelhaltige Verbindung mit einem Zersp. 250—255° gewinnen liess. Die Isolierung erfolgte durch wiederholte Extraktion mit heissem Alkohol. Aus dem Rückstand der Extrakte lässt sich alsdann durch Umkristallisieren aus Alkohol ein gereinigtes Produkt gewinnen. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

4,298 mg Subst. gaben 6,65 mg CO₂ und 2,38 mg H₂O
 2,014 mg Subst. gaben 0,629 cm³ N₂ (22°, 754 mm)
 4,838 mg Subst. gaben 6,63 mg BaSO₄
 C₆H₁₂N₄S Ber. C 41,81 H 7,02 N 32,54 S 18,62%
 Gef. „ 42,22 „ 6,20 „ 33,01 „ 18,82%

Die Werte stimmen recht gut auf die Formel C₆H₁₂N₄S, die am besten durch die Struktur (IV) sich deuten lässt, wodurch die erste Auffassung von *Forssel* gestützt wird, nach der dem Endprodukt der Kondensation von Rubeanolwasserstoff und Äthylendiamin die Formel eines Di-[A^2 -Imidazoliny1-(2)] zukommt (I).

¹⁾ B. 25, 2132 (1892).

²⁾ Im Rückflusskühler konnte sublimierter Schwefel nachgewiesen werden.

Um diese Annahme sicherzustellen, wurde das von uns isolierte Zwischenprodukt (IV) mit überschüssigem Äthylendiaminhydrat leicht erwärmt. Hierbei erhält man eine intensiv blaue Lösung, die langsam verblasst und schliesslich farblos wird. Hierauf wird das überschüssige Äthylendiamin bis zur beginnenden Krystallisation des Reaktionsproduktes abdestilliert. Aus Alkohol erhält man farblose Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 290—298° zeigen. Die Substanz ist schwefelfrei und identisch mit der nach der Vorschrift Forssel's hergestellten Verbindung. Zur weiteren Charakterisierung des schwefelhaltigen Zwischenproduktes wurde sein Pikrat hergestellt. Es wurde in Form kleiner, hellgelber Krystalle erhalten, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 284—285° zeigten. Die Stickstoffbestimmung der bei 100° im Vakuum getrockneten Substanz zeigte, dass ein Dipikrat vorlag.

1,689 mg Subst. gaben 0,323 cm³ N₂ (14°, 741 mm)
C₁₈H₁₈O₁₄N₁₀S Ber. N 22,22 Gef. N 22,18%

Untersucht man den Reaktionsverlauf der entsprechenden Kondensationsreaktion mit Adipinsäure-di-thio-amid an Stelle des Oxalsäure-di-thio-amids, so erhält man mit Äthylendiamin nur schwefelfreie Endprodukte, gleichgültig, ob die Reaktion ohne Lösungsmittel oder in Alkohol durchgeführt wird.

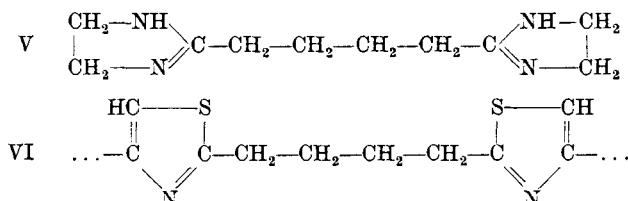
Hierbei ist zu beobachten, dass, wenn Adipinsäure-di-thio-amid mit überschüssigem Äthylendiaminhydrat versetzt und erwärmt wird, das Thio-amid zunächst in Lösung geht, worauf dann unter lebhaftem Aufschäumen eine spontane Reaktion eintritt und das ganze Reaktionsgemisch zu einem Krystallbrei erstarrt. Aus Xylol werden farblose Krystalle erhalten, die einen Schmelzpunkt von 209—210° zeigen.

1,176 mg Subst. gaben 0,293 cm³ N₂ (15°, 739 mm)
C₁₀H₁₈N₄ Ber. N 28,86 Gef. N 28,72%

Das Dipikrat krystallisiert aus Alkohol in kleinen, hellgelben Krystallen vom Smp. 207°.

1,270 mg Subst. gaben 0,234 cm³ N₂ (15°, 753 mm)
C₂₂H₂₄O₁₄N₁₀ Ber. N 21,47 Gef. N 21,64%

Wird die Kondensation in Alkohol durchgeführt, so erhält man nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad, nach dem Abdestillieren des Alkohols, das oben beschriebene, schwefelfreie Reaktionsprodukt vom Smp. 209—210°. Der Verbindung kommt die Struktur eines α, ω -Di-[4^2 -Imidazolinyl-(2)]-butans (V) zu.



Bemerkenswert ist, dass die erwähnten Kondensationsprodukte von Di-thio-amiden mit Äthylendiamin den Charakter von monomeren Verbindungen tragen. Das bedeutet, dass die theoretisch mögliche Polymerisationsreaktion in diesem Fall und unter diesen Bedingungen durch die Ringschlussreaktion erfolgreich konkurrenziert wird.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man dem Adipinsäure-di-thio-amid die Möglichkeit zu Thiazolkondensationen mit dem sym-

metrischen Dibrom-diacetyl bietet. Die hierbei gewonnenen Produkte müssen auf Grund ihrer Eigenschaften als hochpolymere Verbindungen aufgefasst werden.

Molare Mengen von Adipinsäure-di-thio-amid und Dibrom-diacetyl wurden in absolutem Alkohol gelöst und blieben über Nacht stehen. Nach dieser Zeit hat sich ein schwachgelber, feinpulveriger Niederschlag abgeschieden¹⁾. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad und filtriert. Die Substanz konnte nicht zur Bildung grosser Krystalle gebracht werden und zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie sintert bei 230° und zersetzt sich allmählich unter Schwarzfärbung. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie löst sich ziemlich gut in konz. Salzsäure und Pyridin, besser in starker Bromwasserstoffsäure, Chinolin und Nitrobenzol. Aus allen Lösungen wird sie durch Alkohol als amorpher, feinpulveriger Niederschlag gefällt. Die salzaure Lösung hinterlässt nach dem freiwilligen Abdunsten der Salzsäure eine durchscheinende, glasartige Masse.

Für die Konstitution kommt wohl nur eine kettenpolymere Struktur (VI) in Frage, da es unwahrscheinlich ist, dass eine Molekel Dibrom-diacetyl mit den beiden Thio-amidgruppen der gleichen Adipinsäure-di-thio-amidmolekel in Reaktion tritt. Diese Auffassung wird auch besonders durch die physikalischen Eigenschaften des Kondensationsproduktes gestützt²⁾.

Die Analyse der durch Auskochen mit Alkohol gereinigten und im Vakuum bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

2,541 mg Subst. gaben 0,258 cm³ N₂ (14°, 739 mm)
2,341; 2,173 mg Subst. verbrauchten 2,120; 1,918 cm³ 0,02-n. Jodlösg.
[C₁₀H₁₀N₂S₂]_n Ber. N 12,60 S 28,86%
Gef. „, 11,74 „, 27,73; 28,30%

Um den Unterschied zwischen monomeren und polymeren Thiazolderivaten des Adipinsäure-di-thio-amids zu verdeutlichen, wurde Adipinsäure-di-thio-amid mit ω -Bromacetophenon kondensiert.

1 Mol Adipinsäure-di-thio-amid wurden mit 2 Molen ω -Bromacetophenon in absolutem Alkohol etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich ein festes Reaktionsprodukt ausschied, das sich als ein Gemisch von α, ω -Di-[4-Phenyl-thiazolyl-(2)]-butan-dihydrobromid und freier Base erwies. Die beiden Substanzen konnten durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol sehr leicht getrennt werden. Zunächst krystallisierte das Hydrobromid in farblosen, nadelförmigen Krystallen vom Smp. 288°.

7,064 mg Subst. gaben 0,297 cm³ N₂ (13°, 748 mm)
C₂₂H₂₂N₂S₂Br₂ Ber. N 5,20 Gef. N 4,94%

Das Hydrobromid ist nicht beständig. Beim Aufbewahren, besonders im Vakuum, verwittern die Krystalle rasch. Die freie Base, die aus der Mutterlauge des Hydrobromids krystallisiert, erhält man in weissen, glänzenden Blättchen vom Smp. 89°.

2,214; 2,492 mg Subst. gaben 0,147; 0,164 cm³ N₂ (22°, 744 mm; 22°, 734 mm)
4,082 mg Subst. gaben 5,25 mg BaSO₄
1,998 mg Subst. verbrauchten 1,040 cm³ 0,02-n. Jodlösg.
C₂₂H₂₀N₂S₂ Ber. N 7,45 S 17,04%
Gef. „, 7,52; 7,35 „, 17,66; 16,92%

Zur Kontrolle wurde die Base auch aus dem Hydrobromid mittels Ammoniak in Freiheit gesetzt. Nach Ausäthern, Trocknen über festem Ätzkali und Abdunsten des Äthers erhält man aus Alkohol weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 89°.

¹⁾ Die Kondensation verläuft wesentlich rascher in Amylalkohol.

²⁾ Genaue Angaben hierüber werden in einer späteren Mitteilung folgen.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in grossen, gelben Nadeln vom Smp. 194°. Die Analyse zeigte, dass ein Monopikrat vorliegt.

3,204 mg Subst. gaben 0,313 cm³ N₂ (15°, 745 mm)
C₂₅H₂₃O₇N₅S₂ Ber. N 11,57 Gef. N 11,36%

Die Leichtigkeit, mit der ω -Bromacetophenon mit Adipinsäure-di-thio-amid reagierte, veranlasste uns, die Einwirkung dieses halogenierten Ketons auf Rubeanwasserstoff zu studieren. Überraschenderweise und im Gegensatz zu den Kondensationsversuchen mit Chloraceton wurde in glatter Reaktion das zu erwartende 4,4'-Diphenyl-2,2'-dithiazolyl erhalten.

Die Kondensation wurde in absolutem Alkohol bei Wasserbadtemperatur ausgeführt, wobei auf ein Mol Rubeanwasserstoff 2 Mole ω -Bromacetophenon zur Einwirkung kamen. Schon nach kurzem Erhitzen schied sich ein festes Reaktionsprodukt aus, das aus viel Alkohol umkristallisiert werden konnte. Die farblosen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 222°.

5,095 mg Subst. gaben 12,56 mg CO₂ und 1,72 mg H₂O
2,627 mg Subst. gaben 0,200 cm³ N₂ (22°, 750 mm)
10,258 mg Subst. gaben 14,96 mg BaSO₄
C₁₈H₁₂N₂S₂ Ber. C 67,45 H 3,77 N 8,75 S 20,03%
Gef. „ 67,26 „ 3,78 „ 8,69 „ 19,98%

Ein Hydrobromid oder Pikrat konnte nicht erhalten werden.

Vergleichend lässt sich feststellen, dass Adipinsäure-di-thio-amid bedeutend reaktionsfähiger ist als Rubeanwasserstoff.

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem Mikrolaboratorium der *Gesellschaft für chemische Industrie* (Dr. H. Gysel), z. T. wurden sie in unserer Anstalt durchgeführt (Frl. E. Beck und Frl. J. Ramsler).

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

57. Wanderungsdoppelbrechung von Fadenmolekelionen im elektrischen Feld

von Werner Kuhn und Hans Kuhn.

(12. II. 44.)

Betrachten wir ein geometrisch anisotropes, etwa ein längliches, in einer Lösung befindliches Teilchen, welches an einem bestimmten Punkte, z. B. am Ende, eine elektrische Ladung e trage. Bringen wir dieses Teilchen in ein elektrisches Feld, so greift offenbar am Orte der Ladung eine der Feldstärke E entsprechende Kraft

$$F_1 = e E \quad (1)$$

an. Infolge der Einwirkung dieser Kraft wird das Ion gegenüber dem ruhenden Lösungsmittel eine Translationsgeschwindigkeit u erhalten und zwar wird

$$u = \frac{F_1}{\mu}$$