

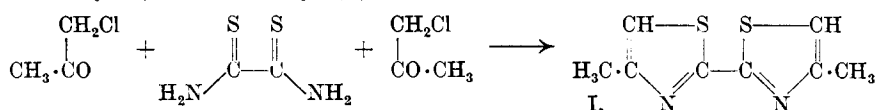
## 74. Über 2,2'-Dithiazolylverbindungen

von P. Karrer, P. Leiser und W. Graf.

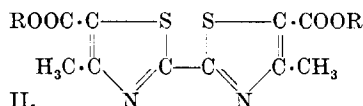
(21. III. 44.)

In einer vorstehenden Arbeit wurde die Synthese des Vitachroms aus Rubeanwasserstoff und [ $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -oxypropyl]-methylketon geschildert. In analoger Weise wurden im hiesigen Laboratorium in letzter Zeit eine Reihe anderer Dithiazolylverbindungen hergestellt und auch in einer Patentanmeldung vom November 1943 beschrieben. Im letzten Heft der *Helv. Chim. Acta* haben *H. Lehr* und *H. Erlenmeyer* dieselbe Reaktion angewandt, um das 4,4'-Diphenyl-2,2'-dithiazolyl zu erhalten<sup>1)</sup>.

Wir beschreiben im folgenden einige Umsetzungen dieser Art, bei denen Rubeanwasserstoff mit  $\alpha$ -Halogenketonen kondensiert wurde. Entgegen den Angaben von *Lehr* und *Erlenmeyer*, die den Umsatz mit Chloraceton nicht verwirklichen konnten, gelingt es leicht, auch dieses Chlorketon mit Rubeanwasserstoff zum 4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl (I) zu kondensieren.



In analoger Weise erhielten wir aus Rubeanwasserstoff und  $\alpha$ -Chloracetessigester das 4,4'-Dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy-2,2'-dithiazolyl (II), das durch alkalische Verseifung in die entsprechende Dicarbonsäure (4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl-5,5'-dicarbonsäure) überging.



Alle diese Dithiazolylverbindungen zeigen unter der Ultraviolett-lampe wie Vitachrom sehr starke Fluoreszenz; in konz. Schwefelsäure ist die Fluoreszenz auch im Tageslicht intensiv. Es wird geprüft, ob und welche dieser Stoffe für histologische Zwecke geeignet sind.

Lässt man 1,4-Dibrom-diacetyl mit Rubeanwasserstoff reagieren, so bildet sich in kurzer Zeit ein braunes, amorphes, unlösliches, hochmolekulares Polythiazol-Kondensationsprodukt, das seine Entstehung einer Kettenreaktion zwischen zahlreichen Rubeanwasserstoff-Molekeln mit Dibrom-diacetyl-Molekeln verdankt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> *Helv.* **27**, 489 (1944).

## Experimenteller Teil.

### 4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl (Formel I).

Das Gemisch von 5 g fein zerriebenem Rubeanwasserstoff, 8 g Chloraceton und 50 cm<sup>3</sup> Alkohol wird unter häufigem Umschütteln 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten und mehrstündigem Aufbewahren des Reaktionsproduktes hat sich ein Krystallbrei abgeschieden. Dieser wird abfiltriert und die Mutterlauge zur Trockene eingedampft, wobei ein ähnlich aussehendes Krystallgemisch zurückbleibt. Man vereinigt die beiden Krystallfraktionen und kocht sie mit Benzol aus, dabei bleibt nicht in Reaktion getretener Rubeanwasserstoff zurück. Aus der Benzollösung scheiden sich beim Abkühlen ca. 2 g rohes 4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl aus, das man mehrmals unter Zusatz von Entfärbungskohle aus Benzol und Benzol-Petroläther-Mischung umkrystallisiert und evtl. im Vakuum noch sublimiert; unter 13 mm Druck sublimiert die Substanz bei etwa 150°. Farblose Krystalle, Smp. 136° (unkorr.). Die Lösungen und die Krystalle fluoreszieren im Ultraviolettlicht blau.

$C_8H_8N_2S_2$	Ber.	C 48,96	H 4,11	N 14,28	S 32,65%
	Gef.	„ 49,07	„ 4,09	„ 14,34	„ 33,04%

### 4,4'-Dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy-2,2'-dithiazolyl (Formel II).

5,5 g Rubeanwasserstoff wurden mit 37,7 g  $\alpha$ -Chloracetessigester während 7 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer dunkeln, krystallinen Masse. Diese wurde zur Entfernung des überschüssigen Chloracetessigesters mit Äther gewaschen, wodurch die Krystalle hellbraun wurden. Wir haben sie mehrmals aus Benzol und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert.

Das so gewonnene 4,4'-Dimethyl-5,5'-dicarbäthoxy-2,2'-dithiazolyl bildet fast farblose Krystalle von watteartigem Aussehen. Smp. 186° (unkorr.). Seine Lösungen fluoreszieren im Ultraviolettlicht blauviolett, weniger blautichig als Vitachrom.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S_2$	Ber.	C 49,39	H 4,74	N 8,23	S 18,84%
	Gef.	„ 49,57	„ 4,84	„ 8,28	„ 19,43%

### 4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl-5,5'-dicarbonsäure.

1 g des vorgenannten Esters wurde in 130 cm<sup>3</sup> heissem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,38 g Natrium in wenig Alkohol 15 Minuten auf Siedetemperatur erhitzt. Dabei fiel schon in der Wärme das Natriumsalz der 4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl-5,5'-dicarbonsäure aus (0,8 g). Es ist in Wasser spielend löslich; die Lösung fluoresziert im Ultraviolettlicht blauviolett.

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Salzes fällt die 4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl-5,5'-dicarbonsäure aus. Sie lässt sich aus viel kochendem Eisessig oder aus wenig Pyridin umkrystallisieren. Oberhalb 310° zersetzt sie sich ohne zu schmelzen.

$C_{10}H_8O_4N_2S_2$	Ber.	C 42,24	H 2,83%
	Gef.	„ 42,52	„ 2,71%

### Hochmolekulare Polythiazolverbindung aus Rubeanwasserstoff und 1,4-Dibrom-diacetyl.

Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Rubeanwasserstoff und 1,4-Dibrom-diacetyl in Alkohol scheidet sich nach kurzer Zeit ein braunes, amorphes, hochmolekulares Kondensationsprodukt aus der Lösung aus, das den durch Kettenreaktion entstandenen Polythiazolkörper darstellt. Die Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.