

Die Mischprobe mit dem bei 152° schmelzenden (VII) gab eine Schmelzpunktserniedrigung von ca. 14°, diejenige mit (I) eine solche von ca. 30°.

3 $\alpha$ -Acetoxy-12-keto-ätiocolansäure-methylester (VII) aus (X).

22 mg 3 $\alpha$ -Acetoxy-12 $\alpha$ -oxy-ätiocolansäure-methylester (X) vom Smp. 155—156° wurden mit 10 mg CrO<sub>3</sub> in 1 cm<sup>3</sup> Eisessig 4 Stunden bei 16° stehen gelassen. Die Aufarbeitung lieferte farblose flache Nadeln (aus Äther-Petroläther) vom Smp. 152—154°, die sich nach Mischprobe als identisch mit (VII) erwiesen.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

---

### 111. Strukturrechemische Untersuchungen XII.

#### Über Thiazolderivate aus dem Dithio-amid der Benzol-1,4-dicarbonsäure

von H. Erlenmeyer, W. Büchler und H. Lehr.

(11. V. 44.)

Im Anschluss an die Kondensationsversuche aliphatischer Dithio-amide mit halogenierten Ketonen wird in vorliegender Arbeit versucht, diese Reaktion auf aromatische Dithio-amide zu übertragen. Als einfachsten Vertreter aromatischer Dithio-amide wählten wir das von G. Luckenbach<sup>1)</sup> bereits beschriebene Dithio-amid der Benzol-1,4-dicarbonsäure.

Als Ausgangsmaterial diente 1,4-Dicyan-benzol, das wir in guter Ausbeute aus p-Dibrombenzol und Kupfer(I)-cyanid erhielten<sup>2)</sup>. Um grössere Mengen des Dithio-amids zu erhalten, wandten wir folgende Methode an: Eine Lösung von 1 g 1,4-Dicyan-benzol in 150 cm<sup>3</sup> Alkohol wird mit 50 cm<sup>3</sup> Alkohol, der mit Ammoniak gesättigt wurde, versetzt. In diese Lösung wird bei Zimmertemperatur während einer Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung bleibt im verschlossenen Gefäss über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Dithio-amid wird abfiltriert und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Gelbe Krystalle, Smp. 263°. Ausbeute 93,5% der Theorie.

1,512 mg Subst. gaben 0,190 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 743 mm)  
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Ber. N 14,29 Gef. N 14,46%

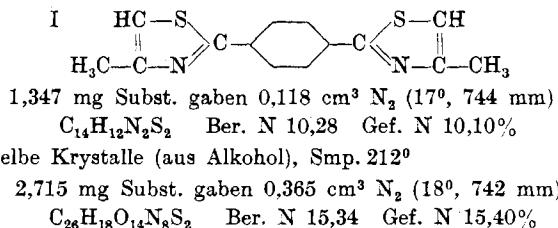
#### Kondensation mit Chloraceton.

0,5 g Dithio-terephthalsäure-diamid werden mit 20 cm<sup>3</sup> Chloraceton am Rückfluss während 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei alles in Lösung geht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Chloracetons bleibt ein festes Reaktionsprodukt zurück. Aus Methanol umkristallisiert, bildet es farblose Nadeln vom Smp. 166°.

<sup>1)</sup> B. 17, 1430 (1884). Dieses Dithio-amid wurde vom Autor benutzt, um Isophthalonitril von geringen Mengen des isomeren Terephthalonitrils zu trennen.

<sup>2)</sup> J. G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt, E. P. 488 642, siehe C. 1939, I, 1062.

Die Analyse stimmt auf das zu erwartende 1,4-Di-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-benzol (I):



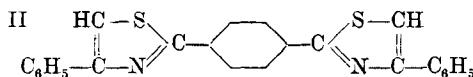
Pikrat: Gelbe Krystalle (aus Alkohol), Smp.  $212^\circ$

2,715 mg Subst. gaben  $0,365 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  ( $18^\circ$ , 742 mm)  
 $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{N}_8\text{S}_2$    Ber. N 15,34   Gef. N 15,40%

#### Kondensation mit $\omega$ -Bromacetophenon.

0,2 g Dithio-terephthalsäure-diamid wurden in  $40 \text{ cm}^3$  Nitrobenzol in der Hitze gelöst und mit 0,45 g  $\omega$ -Bromacetophenon versetzt. Die Lösung wurde während einer halben Stunde auf  $200^\circ$  erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man das Kondensationsprodukt in Form glänzender Schuppen. 1,4-Di-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-benzol (II) zeigt einen Schmelzpunkt von  $225^\circ$ .

5,057 mg Subst. gaben  $0,303 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  ( $14^\circ$ , 744 mm)  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$    Ber. N 7,07   Gef. N 6,98%



#### Kondensation mit 1,4-Dibromdiacetyl.

0,3 g Dithio-terephthalsäure-diamid werden in  $120 \text{ cm}^3$  Nitrobenzol heiss gelöst und bei einer Temperatur von  $100^\circ$  mit 0,4 g Dibrom-diacetyl versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein festes Kondensationsprodukt aus. Nach dem Filtrieren und Auskochen mit Alkohol erhält man die Substanz in Form eines schwach gefärbten Pulvers. Die Substanz schmilzt nicht unterhalb  $360^\circ$ . In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, löst sich aber in geringer Menge in heißer konz. Salzsäure, bzw. Bromwasserstoffsäure. Aus den sauren Lösungen fällt auf Zusatz von Wasser oder Alkohol wieder ein amorpher Niederschlag aus. Es ist zu vermuten, dass es sich bei dieser Verbindung um ein hochmolekulares Kondensationsprodukt handelt.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

---

## 112. Strukturchemische Untersuchungen XIII.

### Zur Kenntnis des Malonsäure-dithio-amids

von H. Lehr, W. Guex und H. Erlenmeyer.

(11. V. 44.)

Im Anschluss an die Kondensationsreaktionen aliphatischer Di-thio-amide mit halogenierten Ketonen haben wir das bisher unbekannte Dithio-amid der Malonsäure dargestellt und die Kondensationsreaktionen dieses Körpers mit Chloraceton,  $\omega$ -Bromacetophenon und 1,4-Dibromdiacetyl untersucht.