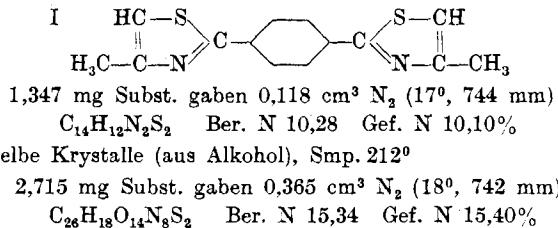


Die Analyse stimmt auf das zu erwartende 1,4-Di-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-benzol (I) :



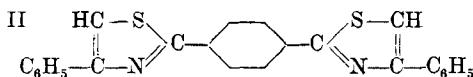
Pikrat: Gelbe Krystalle (aus Alkohol), Smp. 212°

2,715 mg Subst. gaben $0,365 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (18° , 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 ω -Bromacetophenon.

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

5,057 mg Subst. gaben $0,303 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (14° , 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 cm^3 Nitrobenzol heiss gelöst und bei einer Temperatur von 100° 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° . In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, löst sich aber in geringer Menge in heißer konz. Salzsäure, bzw. Bromwasserstoffsaure. 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, ω -Bromacetophenon und 1,4-Dibromdiacetyl untersucht.

Ebenso wie Adipinsäure-dithio-amid, das *H. Erlenmeyer* und *G. Bischoff*¹⁾ erstmalig beschrieben haben, konnte das Dithio-amid der Malonsäure durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Malonitril in glatter Reaktion erhalten werden. Am vorteilhaftesten und in guter Ausbeute wurde folgendes Verfahren angewendet.

2 g Malonitril werden in 80 cm³ Alkohol gelöst. Nach Zusatz von 0,1 g Kalium als Katalysator wird die Lösung bei -10° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man lässt im verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur über Nacht stehen und erwärmt dann 3—4 Stunden auf dem Wasserbad, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen soll. Das Dithio-amid scheidet sich in nadelförmigen Krystallen aus, die aus Alkohol oder Eisessig, am besten aus Wasser umkristallisiert werden können, aus welchem Lösungsmittel man grosse, gutausgebildete, farblose Nadeln erhält, die nach vorangehender Zersetzung bei 212° schmelzen.

2,500 mg Subst. geben 0,459 cm³ N₂ (18,5°, 737,5 mm)
C₃H₆N₂S₂ Ber. N 20,88 Gef. N 20,86%

Malonsäure-dithio-amid und Chloraceton.

0,4 g Malonsäure-dithio-amid werden mit 5 cm³ Chloraceton auf dem Wasserbad gelinde erwärmt, wobei das Thio-amid in Lösung geht. Erwärmst man weiter und lässt zugleich den Überschuss an Chloraceton abdestillieren, so bleibt ein festes Reaktionsprodukt zurück. Daraus lässt sich leicht durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol, eventuell nach Zusatz von etwas Aktivkohle, das Hydrochlorid des Kondensationsproduktes erhalten, dem die Formel eines Di-[4-methylthiazolyl-(2)]-methan-dihydrochlorids zukommt. Die Verbindung kristallisiert in feinen, verfilzten Nadeln vom Smp. 221° (unter Zers.).

3,169 mg Subst. geben 0,265 cm³ N₂ (18°, 742 mm)
C₉H₁₂N₂S₂Cl₂ Ber. N 9,89 Gef. N 9,58%

Malonsäure-dithio-amid und ω -Bromacetophenon.

0,4 g Malonsäure-dithio-amid werden in 30 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g ω -Bromacetophenon in 5 cm³ Eisessig vermischt. Beim Erwärmen scheidet sich nach kurzer Zeit ein festes, gelb bis orange gefärbtes Reaktionsprodukt aus. Aus Alkohol erhält man, nach Zusatz von Aktivkohle, farblose, silberglänzende Schuppen vom Smp. 119—120°. Der Verbindung kommt die Formel eines Di-[4-phenylthiazolyl-(2)]-methans zu.

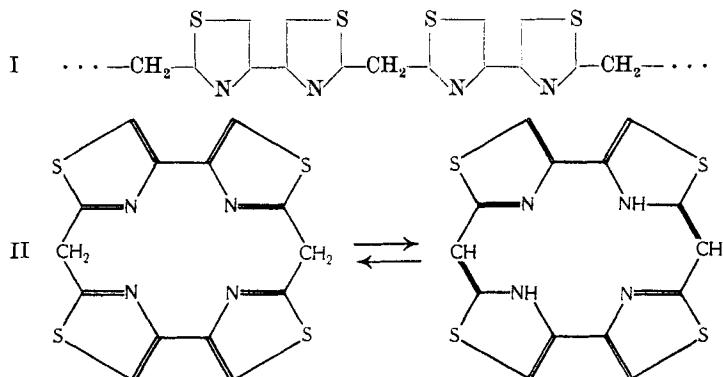
4,444 mg Subst. geben 0,315 cm³ N₂ (17°, 745 mm)
C₁₉H₁₄N₂S₂ Ber. N 8,38 Gef. N 8,18%

Malonsäure-dithio-amid und 1,4-Dibromdiacetyl.

Vereinigt man die Auflösungen molarer Mengen von Malonsäure-dithio-amid und 1,4-Dibromdiacetyl in Eisessig bei einer Temperatur von 70—80°, so scheidet sich sogleich ein hellgelbes, amorphes Kondensationsprodukt aus, das rasch nachdunkelt und einen dunkelrotbraunen Farnton annimmt. Man lässt stehen, bis die überstehende Lösung klar erscheint und saugt scharf ab. Nach dem Trocknen zeigt die Substanz weder einen Schmelzpunkt noch einen wahrnehmbaren Zersetzungspunkt. Das Rohprodukt löst sich gut in konz. Salzsäure. Die konzentrierte Lösung zeigt eine dunkelrote Farbe. Aus der salzauren Lösung wird die gelöste Substanz nach Zusatz von Wasser oder Alkohol in Form von dunkelbraunen Flocken abgeschieden. Wird das Rohprodukt mehrere Stunden mit Alkohol ausgekocht, so verwandelt sich die Substanz in ein körniges, hartes Pulver, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und Mineralsäuren unlöslich ist. Das mikroskopische Bild zeigt Formen, die an schlackenähnliche Gebilde erinnern und stellenweise eine glänzende Oberfläche aufweisen.

¹⁾ Helv. 27, 412 (1944).

Im Gegensatz zu der Kondensation von Adipinsäure-dithio-amid¹⁾, wo nahezu farblose Reaktionsprodukte erhalten werden, scheint die Farbvertiefung von hellgelb nach dunkelrotbraun im Falle des Malonsäure-dithio-amids möglicherweise auf eine parallel verlaufende Nebenreaktion hinzudeuten. Während im Falle des Adipinsäure-dithio-amids eine mögliche Kondensationsreaktion nur im Sinne einer kettenpolymeren Struktur sich voraussehen liess, da die Tetramethylenkette des Adipinsäure-dithio-amids eine Ringschlussreaktion als unwahrscheinlich erscheinen lässt, ist im Falle des Malonsäure-dithio-amids die Ringschlusstendenz vermutlich sehr gross. Es könnte daher unter den angewandten Kondensationsbedingungen in der Hauptsache eine Verbindung von kettenpolymerer Struktur (Formel I) entstanden sein und eine als Nebenprodukt sich bildende makrocyclische Verbindung (Formel II) das Auftreten der Färbung erklären.



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

113. Zur Kenntnis der Triterpene.

(88. Mitteilung²)).

Über Friedelin und Cerin

von L. Ruzicka, O. Jeger und P. Ringnes.

(13. V. 44.)

Die im Korkholz nachgewiesenen zwei Triterpenverbindungen Friedelin, ein gesättigtes pentacyclisches Keton C₃₀H₅₀O, und sein Mono-oxy-Derivat, das Cerin, wurden von *Drake* und Mitarbeitern näher untersucht³). *Drake* und *Haskins*⁴) isolierten bei der Dehydrierung des aus Friedelin durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol gewonnenen sekundären Alkohols Friedelanol 1,2,7- und 1,2,5-Trimethyl-naphthalin, 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalin, sowie 1,2,8-

¹⁾ Helv. 27, 489 (1944). ²⁾ 87. Mitt. Helv. 27, 472 (1944).

³⁾ Am. Soc. 57, 1570, 1854 (1935); 58, 1681, 1684 (1936); 61, 3074 (1939) und 62, 3018 (1940). ⁴⁾ Am. Soc. 58, 1684 (1936).