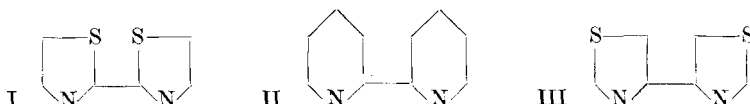


## 112. Über isostere und strukturähnliche Verbindungen XII. Darstellung und Eigenschaften des 4,4'-Dithiazolyls

von H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser.

(1. VI. 39.)

Für vergleichende Untersuchungen hatten *H. Erlenmeyer* und *E. H. Schmid*<sup>1)</sup> 2,2'-Dithiazolyl (I) hergestellt und gefunden, dass es im Gegensatz zum isosteren 2,2'-Dipyridyl (II) mit Ferrosulfat keine Komplexverbindung<sup>2)</sup> gibt. Es war nun von Interesse, das isomere 4,4'-Dithiazolyl (III) herzustellen und zu untersuchen.



4,4'-Dithiazolyl lässt sich durch Kondensation von Thioformamid mit 1,4-Dibrom-diacetyl erhalten.

Zu einer ätherischen Lösung von Thioformamid — enthaltend zirka 3 g rohes Thioformamid — wurden 3,6 g 1,4-Dibrom-diacetyl, in 30 cm<sup>3</sup> Alkohol warm gelöst, gegeben. Der Äther wurde abdestilliert und die zurückbleibende alkoholische Lösung noch zehn Minuten auf 70° gehalten. Dann wurde mit 150 cm<sup>3</sup> verdünnter Salzsäure versetzt, mit Äther nichtbasische Produkte entfernt und nach Zusatz von Natriumhydroxyd aus der alkalischen Lösung mit Benzol das Dithiazolyl ausgeschüttelt. Die hellgelbe benzolische Lösung wurde getrocknet und eingengt. Beim langsamen Abkühlen schieden sich gelbe Krystalle ab. Durch nochmaliges Lösen in Benzol und Behandeln mit Aktivkohle wurde das 4,4'-Dithiazolyl in farblosen Krystallen vom Smp. 170—171° erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Wasser. Aus einer Lösung in Benzol wird 4,4'-Dithiazolyl durch Petroläther ausgefällt, während unter gleichen Umständen 2,2'-Dithiazolyl in Lösung bleibt.

2,888 mg Subst. gaben 0,424 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 734 mm)

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Ber. N 16,66 Gef. N 16,68%

4,4'-Dithiazolyl ist eine stärkere Base als 2,2'-Dithiazolyl, wie aus folgenden Messungen hervorgeht.

4,4'-Dithiazolyl: Lösung 48,64 mg in 10 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol und 15 cm<sup>3</sup> Wasser. Eine Mischung von 5 cm<sup>3</sup> einer Salzsäure (Γ<sub>H</sub> = 2,02) mit 5 cm<sup>3</sup> der 4,4'-Dithiazolyl-Lösung ergibt Γ<sub>H</sub> 3,31.

2,2'-Dithiazolyl: Lösung 48,29 mg in 10 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol und 15 cm<sup>3</sup> Wasser. Eine Mischung von 5 cm<sup>3</sup> einer Salzsäure (Γ<sub>H</sub> = 2,02) mit 5 cm<sup>3</sup> der 2,2'-Dithiazolyl-Lösung ergibt Γ<sub>H</sub> 2,62.

<sup>1)</sup> *Helv.* **22**, 693 (1939).

<sup>2)</sup> *F. Blau*, *M.* **19**, 647 (1898).

4,4'-Dithiazolyl ist, wie bereits angegeben, in Wasser fast unlöslich. Bei Gegenwart von Ferrosulfat tritt keine Färbung auf, jedoch löst sich 4,4'-Dithiazolyl in Gegenwart von Ferrosulfat in heissem Wasser klar auf, ohne sich beim Erkalten der Lösung wieder abzuschcheiden. Inwieweit sich hierbei stabile farblose Anlagerungskomplexe bilden, wie sie *F. Blau* mit Äthylendiamin beobachtet hat<sup>1)</sup>, werden erst weitere Untersuchungen ergeben.

Die nach der Methode von *Rheinbold* aufgenommenen Schmelzdiagramme der Verbindungspaare 4,4'-Dithiazolyl — 2,2'-Dithiazolyl und 4,4'-Dithiazolyl — 2,2'-Dipyridyl ergeben keine Anzeichen für Mischkrystallbildung, sondern zeigen in beiden Fällen das Vorhandensein eines Eutektikums an.

Über weiter vergleichbare 2- und 4-Derivate des Thiazols und 4,4'-Dithiazolylverbindungen werden wir später berichten.

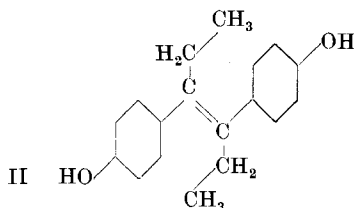
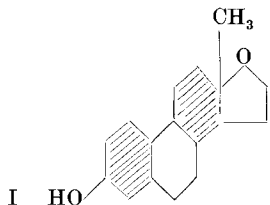
Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

### 113. Über oestrogen wirksame Substanzen

von Robert M. Kunz.

(1. VI. 39.)

Die Versuche zur Darstellung von dem Oestron (I) konstitutionell nahestehenden oder vergleichbaren Körpern<sup>2)</sup> haben in dem von *Dodds*, *Robinson* und Mitarbeitern aufgefundenen 4,4'-Dioxy- $\alpha$ , $\beta$ -diäthylstilben (Diäthylstilboestrol) (II) ihren vorläufigen Abschluss gefunden<sup>3)</sup>. Diese Verbindung, die in der Dosis von 0,4  $\gamma$  oestrogen wirksam ist und deren physiologische Eigenschaften auch sonst weitgehend mit denen des natürlichen Hormons übereinstimmen, gehört wie dieses zur Gruppe der p,p'-Dioxy-diphenyl- bzw. p-Oxydiphenyl-Derivate.



<sup>1)</sup> loc. cit. S. 650, 664.

<sup>2)</sup> *Lancet* **226**, 931, 987, 1048 (1934). — *Chem. & Ind.* **55**, 642 (1936). — *Helv.* **19**, E 49 (1936). — *Proc. Roy. Soc. Lond. [B]* **121**, 133 (1936). — *Nature*, **137**, 996 (1936).

<sup>3)</sup> *Nature*, **141**, 247 (1938).