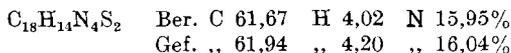


endigung des Auflörens des Eisens saugte man die ausgefallene Verbindung ab, suspendierte sie in ca. 200 cm³ Wasser und neutralisierte mit Natriumacetat, wobei ein Niederschlag ausfiel. Nach dem Erkalten wurde dieser abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet.

Das so erhaltene rohe 4,4'-[Di-p-aminophenyl]-2,2'-dithiazolyl haben wir aus einer Mischung von Alkohol und Pyridin (1:1) umkrystallisiert. Smp. 272—275° (unter geringer Zersetzung). Ausbeute 7 g (82,2% der Theorie).

Zur Analyse wurde das Amin noch einmal aus Alkohol-Pyridin (1:1) umkrystallisiert und 4 Stunden bei 100° im Vakuum getrocknet.



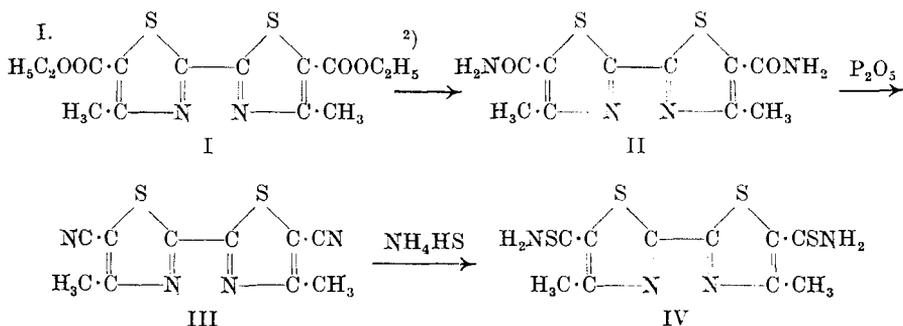
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

106. Über zwei Tetrathiazolverbindungen

von P. Karrer und W. Graf.

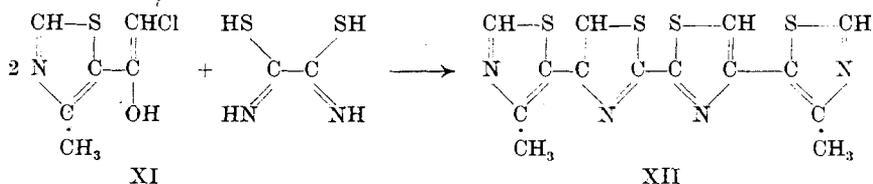
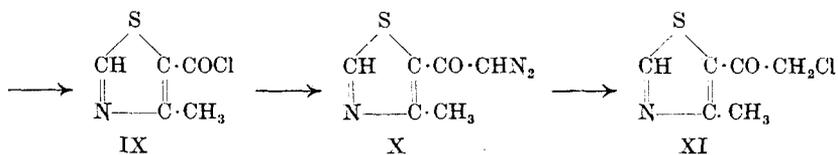
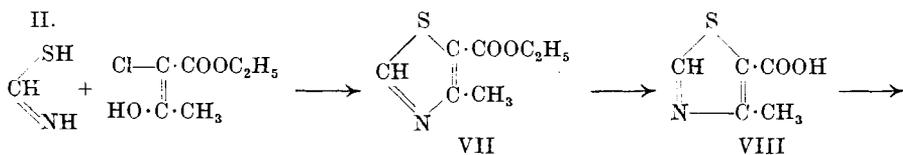
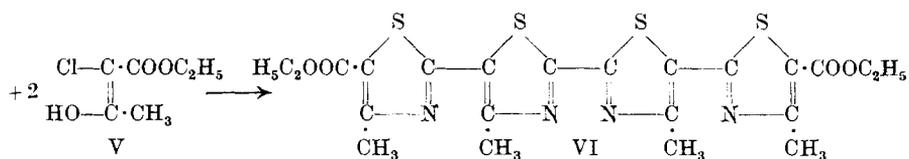
(26. V. 45.)

Die starken Fluorescenz- und die eigenartigen Halochromie-Erscheinungen, die wir bei verschiedenen Dithiazolylverbindungen feststellen konnten¹⁾, liessen den Wunsch aufkommen, auch einige Tetrathiazolylverbindungen kennen zu lernen. Solche sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Als erste Beispiele dieser Verbindungsklasse synthetisierten wir das 4,4',4'',4'''-Tetramethyl-5,5'''-dicarbäthoxy-2-5,2-2,5-2-tetrathiazol (Formel VI) und das 4,4''' Dimethyl-5-4,2-2,4-5-tetrathiazol (Formel XII). Die Herstellung erfolgte auf folgenden, durch die Formelbilder erläuterten Wegen:



¹⁾ P. Karrer, M. C. Sanz, *Helv.* **26**, 1778 (1943); **27**, 619 (1943). — P. Karrer, P. Leiser, W. Graf, *Helv.* **27**, 624 (1944). — P. Karrer, F. Forster, *Helv.* **28**, 315 (1945).

²⁾ *Helv.* **27**, 624 (1944).



Beide Tetrathiazol-Verbindungen besitzen gelbe Farbe, die Verbindung VI ist ockergelb, Substanz XII hellgelb. Ihre Lösungen zeigen starke Fluorescenz, die Fluorescenzerscheinungen sind aber nicht viel auffällender als bei Dithiazolverbindungen.

4,4',4'',4'''-Tetramethyl-5,5''-dicarbäthoxy-2,5,2-2,5-2-tetrathiazol (VI) fluoresciert im Ultraviolettlicht in fester Form orange, in organischen Lösungsmitteln gelbgrün, in konz. H₂SO₄ gelb bei gelber Halochromie. 4,4'''-Dimethyl-5-4,2-2,4-5-tetrathiazol (Formel XII) löst sich in konz. Schwefelsäure farblos; die Lösung fluoresciert blaugrün. In organischen Lösungsmitteln ist die Fluorescenz bei gewöhnlichem Licht kaum sichtbar, unter der Ultraviolettlampe blauviolett.

Experimenteller Teil.

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

5 g pulverisierte 4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl-5,5'-dicarbonsäure wurden mit 30 cm³ Thionylchlorid am Rückflusskühler erhitzt und die sich anfangs bildenden Klumpen mechanisch zerdrückt. In ca. 6 Stunden war Lösung eingetreten. Aus dieser schieden sich beim Abkühlen die gut ausgebildeten Krystalle des Säurechlorids aus, die man nach dem Verdampfen des Thionylchlorids aus Benzol umkrystallisierte.

Zur Überführung in das Diamid wurde das Säurechlorid (5 g) in 150 cm³ trockenem Benzol gelöst und in die heisse Flüssigkeit ein Strom trockenen Ammoniakgases eingeleitet. Nach wenigen Minuten begann sich ein Brei von Ammoniumchlorid und Diamid

auszuscheiden. Nach 15 Minuten langem Einleiten des Ammoniaks liess man die Flüssigkeit erkalten, nutschte nach 2 Stunden den Krystallbrei ab, wusch ihn zur Extraktion des Ammoniumchlorids mit Wasser gründlich aus und krystallisierte das zurückgebliebene 4,4'-Dimethyl-2,2'-dithiazolyl-5,5'-dicarbonsäure-diamid aus Pyridin um. Die gut ausgebildeten Krystalle scheinen Pyridin zu enthalten; beim Trocknen zerfallen sie in ein feines Pulver. Ausbeute 4 g, Smp. 300—301° unter beginnender Zersetzung (unkorr.). Die Verbindung konnte nicht ganz analysenrein erhalten werden.

$C_{10}H_{10}O_2N_4S_2$	Ber. C 42,5	H 3,56	N 19,87	S 22,68%
	Gef. „ 41,59	„ 3,69	„ 19,16	„ 21,44%

4,4'-Dimethyl-5,5'-dicyano-2,2'-dithiazolyl (Formel III).

Zur Überführung des Diamids II in das Dinitril III wurde ersteres in kleinen Portionen mit der 2- bis 4-fachen Menge Phosphorpenoxyd 7 Stunden im Hochvakuum auf ca. 200° erhitzt, wobei sich das Dinitril in farblosem Zustand dicht hinter der erhitzten Zone abschied. Für die Reaktion haben wir eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre von 22 mm Durchmesser verwendet, in die das gut zerriebene Gemisch der beiden Stoffe in einem möglichst weiten Präparatenglas eingeführt wurde.

Die Ausbeuten waren folgende:

0,6 g Amid + 2,2 g P_2O_5	→ 0,25 g Nitril (Ausbeute 48% der Theorie)
1,6 g „ + 3,1 g „	→ 0,7 g „ („ 50% „ „)
1,5 g „ + 3,3 g „	→ 0,6 g „ („ 46% „ „)

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 284° (unkorr. im zugeschmolzenen Röhrchen).

$C_{10}H_4N_4S_2$	Ber. C 48,76	H 2,46	N 22,75%
	Gef. „ 48,35	„ 2,54	„ 23,01%

4,4'-Dimethyl-5,5'-di-thiocarbamido-2,2'-dithiazolyl (Formel IV).

0,95 g des Dinitrils III wurden in einem Gemisch von 50 cm³ Dioxan und 50 cm³ Alkohol in der Wärme gelöst und in diese Mischung Ammoniumhydrogensulfid bis zur Sättigung eingetragen. Nach 12 Stunden kochte man die Flüssigkeit auf und sättigte sie vor dem Erkalten von neuem mit Ammoniumhydrogensulfid. 48 Stunden später wurde der gelbe Niederschlag abgenutscht, dreimal mit Schwefelkohlenstoff (zwecks Entfernung des Schwefels) ausgekocht, und hierauf aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Dioxan umkrystallisiert, wobei er orangerote Farbe annahm. Da die Untersuchung zeigte, dass er neben Di-thioamid erhebliche Mengen Carbonsäure enthielt, haben wir ihn mit kalter, 0,1-n. Natronlauge verrieben, das Ungelöste nach 3 Minuten abgenutscht, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und schliesslich aus Dioxan-Alkoholgemisch umkrystallisiert. Schmelzpunkt unter Zersetzung ca. 235°.

$C_{10}H_{10}N_4S_4$	Ber. S 40,75	Gef. S 39,98%
----------------------	--------------	---------------

4,4',4'',4'''-Tetramethyl-5,5''''-dicarbothoxy-2-5,2-2,5-2-tetrathiazol (Formel VI).

0,15 g des Di-thioamids (IV) wurden mit 3,9 g Chloracetessigester (Formel V) bis zu dessen Siedepunkt erhitzt. Der Beginn der Reaktion machte sich schon bei ca. 120° bemerkbar. Nachdem diese abgeflaut war, hielt man das dunkel gewordene Gemisch noch 1 Stunde bei 125—130°. Nach dem Abkühlen schieden sich Krystalle aus, die mit Äther gewaschen und zweimal aus Benzol umkrystallisiert wurden. Das so erhaltene 4,4',4'',4'''-Tetramethyl-5,5''''-dicarbothoxy-2-5,2-2,5-2-tetrathiazol bildet ein ockergelbes Krystallpulver.

$C_{22}H_{22}O_4N_4S_4$	Ber. C 49,41	H 4,15	N 10,48%
	Gef. „ 49,44	„ 4,00	„ 10,59%

4-Methyl-thiazol-5-carbonsäure-äthylester (Formel VII).

Dieser Ester sowie die zugehörige Carbonsäure sind bekannt¹⁾.

Das für die Synthese erforderliche Thioformamid wurde nach *Harington* und *Moggridge*²⁾, aber unter Weglassung des langwierigen Reinigungsverfahrens, bereitet: Man schüttelte 151 g frisch destilliertes Phosphorpentasulfid mit 2 Liter wasserfreiem Äther und fügte in 2 Portionen 315 g Formamid hinzu. Anfangs erwärmte sich die Flüssigkeit und musste mit Wasser gekühlt werden. Hierauf schüttelte man das Reaktionsgemisch 2 Tage auf der Schüttelmaschine, wobei es sich in eine hellgelbe, honigartige Masse und eine klare, gelbe Lösung schied; letztere wurde abgossen und der Rückstand noch 3mal durch tagelanges Schütteln mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte, die das Thioformamid enthalten, versetzte man nach der Konzentration auf 1 Liter mit 120 cm³ Chloracetessigester. Die Lösung trübte sich sofort und schied ein schweres Öl aus. Sie wurde nun auf der Schüttelmaschine so lange geschüttelt, bis das Öl verschwunden war und sich farblose Krystalle des 4-Methyl-5-carbäthoxy-thiazol-hydrochlorides gebildet hatten. Die klare Lösung wurde von den Krystallen getrennt und stehen gelassen. Im Laufe einiger Tage schieden sich aus ihr weitere Mengen des Hydrochlorides in langen, farblosen Nadeln aus. Hierauf wusch man die gewonnenen Krystalle mit Äther und übergoss sie mit Wasser, wodurch sie unter Abscheidung eines Öles, des 4-Methyl-thiazol-2-carbonsäure-äthylesters, zersetzt wurden. Nach der Zugabe von 62 g kristallisierter Soda trennte man den Ester im Scheidetrichter ab, extrahierte die wässrige Schicht mit Äther, verdampfte das Lösungsmittel und destillierte die vereinigten Esterfraktionen unter 11 mm Druck. Nach einem Vorlauf destillierte der 4-Methyl-thiazol-5-carbonsäure-äthylester bei 106° und erstarrte in der Vorlage. Smp. 28°, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Ausbeute 5,4%, bezogen auf das verwendete Formamid.

4-Methyl-thiazol-5-carbonsäure-chlorid (Formel IX).

Die Verseifung des vorherbeschriebenen Esters erfolgte mittels alkoholischer Natronlauge (50 g Ester in 50 cm³ Alkohol und 200 cm³ 6,5-proz. alkoholische Natronlauge, ½ Stunde gekocht). Nach dem Verdampfen des Alkohols, Auflösen des Rückstandes in wenig Wasser und Ansäuern mit Salzsäure fiel die 4-Methyl-thiazol-5-carbonsäure aus und wurde durch Umkrystallisation aus viel Alkohol gereinigt. Ausbeute 90% der Theorie. Die farblosen Krystalle sublimieren oberhalb 250°.

Zur Überführung in ihr Chlorid haben wir 10 g der Carbonsäure mit 120 g Thionylchlorid am Rückflusskühler gekocht. Nach ca. 2 Stunden war Lösung eingetreten. Hierauf wurde der Überschuss an Thionylchlorid im Vakuum entfernt, der Rückstand mit wenig eiskaltem Petroläther gewaschen und aus Petroläther umkrystallisiert. Das 4-Methyl-thiazol-5-carbonsäurechlorid besitzt einen an Benzoylchlorid erinnernden Geruch. Es ist in indifferenten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

[4-Methyl-thiazolyl-5]-chlormethyl-keton (Formel XI).

5 g 4-Methyl-thiazol-5-carbonsäurechlorid wurden in 300 cm³ Äther gelöst und unter guter Eiskühlung und Schütteln 150 cm³ 2,52-proz. ätherische Diazomethanlösung zugepft. Hierauf liess man die Lösung, aus der sich bereits einige Flocken des Diazoketons (Formel X) ausgeschieden hatten, über Nacht stehen und destillierte dann den Äther ab, wobei das Diazoketon als graue Kruste zurückblieb.

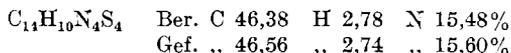
Dieses wurde mit einer auf 0° gekühlten Mischung von 60 cm³ Eisessig und 60 cm³ konz. Salzsäure übergossen. Unter starker Stickstoffentwicklung löste es sich dabei auf. Dann verdampfte man die Lösungsmittel im Vakuum unterhalb 50°; als Rückstand blieb eine feste, bräunliche Substanz, das rohe [4-Methyl-thiazolyl-5]-chlormethyl-keton. Man übergoss es mit wenig wässriger NaHCO₃-Lösung, zog mit Äther aus, destillierte das Lösungsmittel des Ätherextraktes ab und krystallisierte den Rückstand aus heissem Ligroin um. Aus der sich beim Erkalten trübenden Lösung schied sich das Keton in hellgelben, bis 1 cm langen Pyramiden aus, die an ihrer Basis ca. 1 mm dick waren. Smp. 76° (unkorr.). Das Chlorketon erzeugt Blasen auf der Haut und reizt zum Niesen.

¹⁾ *Wohmann*, A. 259, 299 (1890).

²⁾ *Soc.* 1939, 444.

4,4'''-Dimethyl-5-4,2-2,4-5-tetrathiazol (Formel XII).

0,2 g des vorbeschriebenen Chlorketons (XI) und 0,07 g Rubeanwasserstoff wurden in ca. 10 cm³ Alkohol gekocht, bis dieser weggedampft war. Der Rückstand löste sich in wenig heissem Pyridin vollständig auf. Aus der mit Tierkohle behandelten Lösung krystallisierten nach dem Erkalten feine Nadeln des 4,4'''-Dimethyl-5-4,2-2,4-5-tetrathiazols, die wir aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Dioxan nochmals umkrystallisierten. So wurden sehr hellgelbe, watteartige Krystalle vom Smp. 238° erhalten.



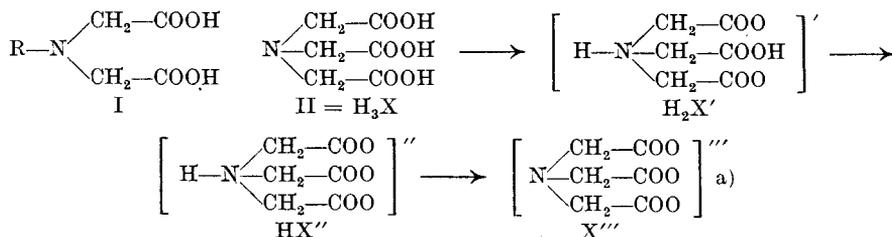
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

107. Komplexe I. Über die Salzbildung der Nitrilotriessigsäure¹⁾

von G. Schwarzenbach, E. Kampitsch und R. Steiner.

(26. V. 45.)

In den Jahren 1936—1940 ist in einer Reihe von Patenten²⁾ die Anwendung solcher Aminocarbonsäuren geschützt worden, welche mindestens zwei Essigsäure-Reste an einen Aminstickstoff gebunden enthalten, und die somit Derivate der Imino-diessigsäure (I, R=H) sind. Die Alkalisalze dieser Substanzen sind deshalb bemerkenswert, weil es unter ihnen Vertreter gibt, welche sogar mit Erdalkalitionen in wässriger Lösung stabile Komplexe zu geben vermögen. Infolgedessen sind sie geeignet, um z. B. Calciumionen in irgendeiner Lösung so zu tarnen, dass diese nicht mehr nachgewiesen werden können mit Fällungsreagenzien. Natürliches Wasser kann also durch deren Zugabe enthärtet werden, ohne dass sich dabei irgendein Niederschlag bildet. Wegen dieser Eigenschaft sind die Alkalisalze der Nitrilo-triessigsäure (II) und der Äthylendiamin-tetraessigsäure unter den Namen Trilon A und Trilon B in den Handel gekommen, um in der Färberei, in der Druckerei, für photographische Entwickler usw. Verwendung zu finden.



¹⁾ Vergl. den Hauptvortrag, Winterversammlung, der Schweiz. Chem. Gesellschaft, Bern. Febr. 1945. Referat. Schweiz. Chemiker-Zeitung **9** (1945).

²⁾ C. **1937**, II, 2050, 4475; C. **1938**, I, 2150, 2996; C. **1940**, I, 2100.