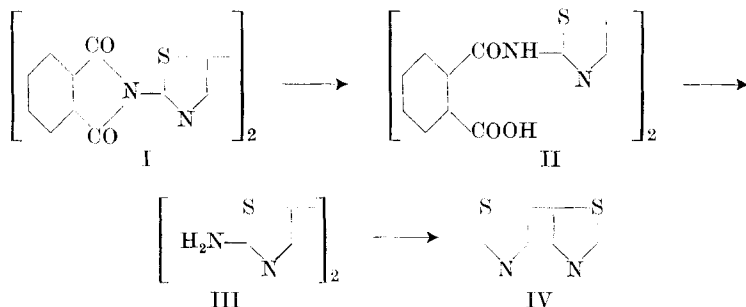


47. Über 5,5'-Dithiazolyl

von M. Erne, L. Herzfeld, B. Prijs und H. Erlenmeyer.

(10. I. 53.)

Von den sechs möglichen isomeren Dithiazolylen sind bisher fünf dargestellt worden¹⁾. Da uns die physikalischen, insbesondere die optischen Eigenschaften der Verbindungen dieser Reihe interessierten, haben wir das noch fehlende 5,5'-Dithiazolyl (IV) hergestellt. Eine Möglichkeit zu dessen Synthese war durch die interessante Arbeit von *H. Beyer & A. Kreuzberger*²⁾ gegeben (Bildung von 2,2'-Diamino-5,5'-dithiazolyl (III) sowie einiger in 4,4'-Stellung substituierter Derivate durch Umlagerung von Hydrazothiazolen beim Erhitzen mit Phthal säureanhydrid und anschließende saure Verseifung der erhaltenen Diphthalimidoverbindungen). Unter Benützung dieser Arbeitsweise stellten wir aus 2,2'-Hydrazothiazol das 2,2'-Diphthalimido-5,5'-dithiazolyl (I) her, dessen Verseifung zu 2,2'-Diamino-5,5'-dithiazolyl (III) wir jedoch in zwei Stufen – zuerst alkalisch zur o-Carboxybenzoylverbindung II und dann sauer zum freien Amin³⁾ – mit 45% Ausbeute durchführten.



Das Diamin III wurde nun diazotiert⁴⁾ und die Bis-diazoniumlösung mit unterphosphoriger Säure behandelt, wobei das gesuchte 5,5'-Dithiazolyl (IV) vom Smp. 94—95° in einer Ausbeute von 37% erhalten wurde.

¹⁾ 2,2'-Dithiazolyl: *H. Erlenmeyer & E. H. Schmid*, *Helv.* **22**, 698 (1939); 4,4': *H. Erlenmeyer & H. Ueberwasser*, *Helv.* **22**, 938 (1939); 2,4': *H. Erlenmeyer, O. Weber, P. Schmidt, G. Küng, Chr. Zinsstag & B. Prijs*, *Helv.* **31**, 1142 (1948); 2,5': *W. Traupel, M. Erne & E. Sorkin*, *Helv.* **33**, 1960 (1950); 4,5': *H. Erlenmeyer & J. Ostertag*, *Helv.* **31**, 26 (1948).

²⁾ *B.* **84**, 518 (1951).

³⁾ Vgl. *Th. Posner*, *B.* **26**, 1856 (1893).

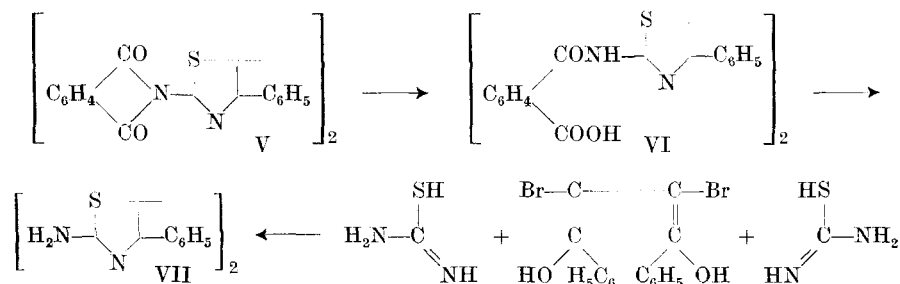
⁴⁾ Vgl. auch *H. Beyer & A. Kreuzberger*, *B.* **85**, 333 (1952); zur Methode siehe *H. Erlenmeyer & H. Ueberwasser*, *Helv.* **25**, 515 (1942).

Das UV.-Absorptionsspektrum des 5,5'-Dithiazolyls¹⁾ in Äthanol zeigte zwei Maxima bei 231 und 289 m μ .

Da im Ausgangsmaterial 2,2'-Hydrazothiazol ausser den 5-Stellungen auch noch die 4-Stellungen der Thiazolkerne unbesetzt sind, könnte, wie schon *Beyer & Kreutzberger*²⁾ bemerken, bei der Umlagerung auch eine 4,4'- oder eine 4,5'-Bindung entstehen, Möglichkeiten, die von diesen Autoren aus Analogiegründen und auf Grund theoretischer Überlegungen als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden³⁾. Der Abbau der Aminogruppen erlaubte uns nun, diese Vermutung sicherzustellen durch den Nachweis, dass es sich bei der von uns erhaltenen Verbindung weder um das 4,4'- noch um das 4,5'-Dithiazolyl handelt. Während ersteres schon auf Grund des verschiedenen Smp. (170—171°) nicht mit der neuen Verbindung identisch sein konnte, ergab eine Mischprobe von authentischem 4,5'-Dithiazolyl²⁾ vom Smp. 93—94° mit der aus 2,2'-Hydrazothiazol erhaltenen Verbindung eine deutliche Smp.-Depression.

Mit Pikrinsäure gab 5,5'-Dithiazolyl ein Dipikrat vom Smp. 169—170°, während 4,5'-Dithiazolyl ein bereits von *H. Erlenmeyer & J. Ostertag*⁴⁾ beschriebenes Monopikrat vom Smp. 153—155° bildet, wie wir durch weitere Analysen bestätigen konnten.

*H. Erlenmeyer & K. Menzi*⁵⁾ hatten bereits früher einige der von *Beyer & Kreutzberger* beschriebenen Umlagerungsprodukte durch direkten Thiazolringschluss aus Dihalogen-diketonen und Thioharnstoff erhalten. Durch Vergleich zweier Präparate einer nach beiden Methoden dargestellten Verbindung konnten wir nun noch nachweisen, dass der Thiazolkern bei der Umlagerungsreaktion unverändert bleibt.



Wir lagerten zu diesem Zweck nach *Beyer & Kreutzberger*²⁾ 4,4'-Diphenyl-2,2'-hydrazothiazol zu 2,2'-Diphtalimido-4,4'-diphenyl-5,5'-dithiazolyl (V) um, das wir analog wie oben über das Zwischenprodukt

¹⁾ Aufgenommen an der organisch-chemischen Anstalt von Herrn Dr. *P. Zoller* mit einem *Unicam*-Spektrophotometer Mod. SP 500.

²⁾ B. **84**, 518 (1951).

³⁾ Vgl. auch *H. Beyer & A. Kreutzberger*, B. **85**, 333 (1952).

⁴⁾ Nach *H. Erlenmeyer & J. Ostertag*, Helv. **31**, 26 (1948), dargestellt.

⁵⁾ Helv. **31**, 2065 (1948).

VI in guter Ausbeute zu 2,2'-Diamino-4,4'-diphenyl-5,5'-dithiazolyl (VII) vom Smp. 251—252° (korr.) verseiften. Dieselbe Verbindung, nach *Erlenmeyer & Menzi*¹⁾ aus Dibrom-dibenzoyläthylen und Thioharnstoff dargestellt, zeigte nach sorgfältiger Reinigung den gleichen Smp.²⁾ und Misch-Smp.

Experimenteller Teil.

2,2'-Diamino-5,5'-dithiazolyl (III). 57 g 2,2'-Diphtalimido-5,5'-dithiazolyl (I) werden mit einer Lösung von 19 g NaOH in 500 cm³ Wasser 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei eine dunkelbraune Lösung entsteht. Diese wird mit 600 cm³ konz. HCl versetzt und 4 Std. am Rückfluss gekocht, wobei der zunächst ausfallende Niederschlag wieder in Lösung geht. Man entfärbt nun mit Tierkohle und macht mit konz. NaOH alkalisch. Man erhält so 11 g (45% d.Th.) rohes Diamin. Zur Analyse wurde aus Pyridin umkristallisiert. Mikrokristallines Pulver, das bei ca. 300° verkohlt, ohne zu schmelzen.

3,757 mg Subst. gaben 5,009 mg CO₂ und 1,010 mg H₂O

1,740 mg Subst. gaben 0,440 cm³ N₂ (25°, 738 mm)

C₆H₆N₄S₂ Ber. C 36,35 H 3,05 N 28,26%

Gef. „ 36,38 „ 3,01 „ 28,13%

5,5'-Dithiazolyl (IV). 4 g 2,2'-Diamino-5,5'-dithiazolyl (III) werden unter Erwärmen in 60 cm³ Phosphorsäure (d = 1,7) gelöst, und die Lösung wird auf 0° abgekühlt. Nach Zugabe von 20 cm³ Salpetersäure (d = 1,4) wird mit 3 g Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser bei -10° diazotiert. Die so erhaltene, viskose Bis-diazolösung wird auf einmal zu 40 cm³ unterphosphoriger Säure (d = 1,3) gegeben. Nach 12 Std. ist die Stickstoffentwicklung beendet. Man verdünnt mit 200 cm³ Wasser und neutralisiert mit 200 cm³ konz. NH₃ (d = 0,91). Die Lösung wird ausgeäthert, der Ätherextrakt über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der kristallin erstarrende Rückstand liefert aus Ligroin 1,25 g (37% d.Th.) 5,5'-Dithiazolyl (IV) in gelben Nadeln vom Smp. 90—94°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert (Badtemperatur 85°) und mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Smp. 94—95°, die sich langsam gelblich färben; Misch-Smp. mit 4,5'-Dithiazolyl vom Smp. 93—94°: 66—82°.

3,878 mg Subst. gaben 6,096 mg CO₂ und 0,800 mg H₂O

5,320 mg Subst. gaben 0,800 cm³ N₂ (26°, 731 mm)

C₆H₄N₂S₂ Ber. C 42,83 H 2,40 N 16,65%

Gef. „ 42,90 „ 2,31 „ 16,51%

Dipikrat: aus Alkohol gelbe Nadeln vom Smp. 169—170°.

4,440 mg Subst. gaben 5,58 mg CO₂ und 0,75 mg H₂O

4,940 mg Subst. gaben 0,790 cm³ N₂ (21°, 728 mm)

C₁₈H₁₀O₁₄N₈S₂ Ber. C 34,51 H 1,61 N 17,89%

Gef. „ 34,30 „ 1,89 „ 17,78%

Monopikrat des 4,5'-Dithiazolyls: nach Umkristallisieren aus Alkohol Smp. 153—155°.

4,370 mg Subst. gaben 5,842 mg CO₂ und 0,660 mg H₂O

3,700 mg Subst. gaben 0,578 cm³ N₂ (20°, 735 mm)

C₁₂H₇O₇N₅S₂ Ber. C 36,27 H 1,78 N 17,63%

Gef. „ 36,48 „ 1,69 „ 17,60%

2,2'-Diamino-4,4'-diphenyl-5,5'-dithiazolyl (VII). a) Nach *Beyer & Kreutzberger*: 8 g 2,2'-Diphtalimido-4,4'-diphenyl-5,5'-dithiazolyl (V) werden durch Erwärmen auf dem Wasserbad in einer Lösung von 2 g NaOH in 50 cm³ Wasser gelöst. Beim Zusatz

¹⁾ L. c.

²⁾ *H. Erlenmeyer & K. Menzi*, l. c., geben 220—221° an, *H. Beyer & A. Kreutzberger*, l. c., 247—248°.

von 50 cm³ konz. HCl fällt ein öliges Harz aus, das nach 4stündigem Kochen der Lösung am Rückfluss kristallin erstarrt. Nach dem Abkühlen wird mit konz. NaOH alkalisch gemacht und die gelbe Kristallmasse abgesaugt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser-Dioxan erhält man 2,5 g (50% d.Th.) der Base vom Smp. 218–238°. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Dioxan ist das Diamin analysenrein: farblose Stäbchen vom Smp. 251–252° (korr.). An der Luft färbt es sich allmählich gelb.

b) Nach *Erlenmeyer & Menzi*: die Kondensationsreaktion wurde genau nach den Angaben dieser Autoren durchgeführt. Da das Reaktionsprodukt jedoch in konz. HCl nur sehr schwer löslich ist, wurde es zur Aufarbeitung mit 2-n. HCl erwärmt, warm filtriert und das Filtrat mit NaOH alkalisch gemacht. Der ausgefallene gelbliche Niederschlag wurde abgenutscht, sorgfältig getrocknet und zur Entfernung von Schwefel kurz mit CS₂ aufgekocht. Der Rückstand wurde aus Pyridin-Wasser umkristallisiert, mit Äther gewaschen und nochmals umkristallisiert. Die so erhaltene Verbindung erwies sich auf Grund von Smp., Kristallform und Misch-Smp. als identisch mit dem unter a) beschriebenen Präparat.

Die Analysen verdanken wir z.T. dem mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel), z.T. dem mikroanalytischen Laboratorium der organisch-chemischen Anstalt (*E. Thommen*).

SUMMARY.

The synthesis of 5,5'-bithiazole is described.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

48. Die Glykoside von *Strophanthus intermedius Pax*

2. Mitteilung¹⁾²⁾.

Trennung des Kristallisats Nr. 790.

Glykoside und Aglykone, 105. Mitteilung³⁾

von **H. Hegedüs, Ch. Tamm** und **T. Reichstein**.

(15. I. 53.)

Die Samen von *Strophanthus intermedius Pax* sind ausserordentlich glykosidreich. Aus dem nach Fermentierung erhaltenen komplizierten Gemisch von Monoglykosiden liessen sich bisher vor allem Intermediosid und Panstrosid gewinnen¹⁾⁴⁾. In kleiner Menge wurde daraus noch Substanz Nr. 800 isoliert¹⁾⁵⁾, deren Reinheit nicht völlig gesichert ist¹⁾ sowie grössere Mengen eines Kristallisats Nr. 790,

¹⁾ 1. Mitteilung: *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

²⁾ Auszug aus der Diss. *H. Hegedüs*, Basel, die demnächst erscheint.

³⁾ 104. Mitteilung: *H. Hauenstein, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **36**, 87 (1953).

⁴⁾ *M. R. Salmon, E. Smith & W. G. Bywater*, *Am. Soc.* **34**, 3824 (1951).

⁵⁾ In grösserer Menge wurde Substanz Nr. 800 aus dem Samengemisch aus Quilengues (Südangola) isoliert. Nach *H. Hess* wächst dort vor allem eine Rasse von *S. intermedius*, die vom typischen *S. intermedius* etwas abweicht, aber auch nicht dem typischen *S. amboensis* (*Schinz*) *Engl. et Pax* entspricht. Vgl. *Ber. Schweiz. Botan. Ges.* **62**, 80 (1952).