

Stockholm, Vitamininstitut.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

151. Über einige weitere Dithiazolyl-2,2'-derivate

von P. Karrer und Friedel Forster.

(9. VI. 47.)

Vor einiger Zeit¹⁾ beschrieben wir das 4,4',5,5'-Tetraphenyl-dithiazolyl-2,2' und das 4,4',5,5'-Tetradiphenyl-dithiazolyl-2,2', die sich durch prachtvolle Halochromieerscheinungen auszeichnen.

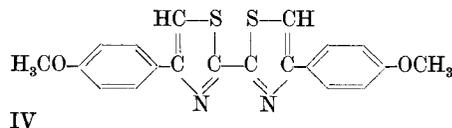
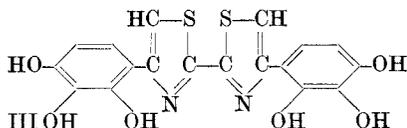
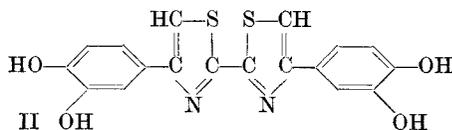
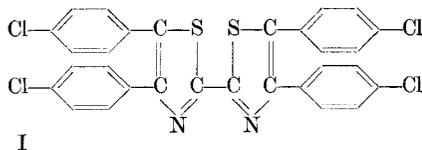
In diesem Zusammenhang wurden einige weitere Dithiazolyl-2,2'-derivate dargestellt, die in den Stellungen 4,4' bzw. 4,4',5,5' durch aromatische Reste substituiert sind. Es sind dies die folgenden Verbindungen:

4,4',5,5'-Tetra-[p-chlorphenyl]-dithiazolyl-2,2' (Formel I)

4,4'-Di-[3,4-dioxyphenyl]-dithiazolyl-2,2' (Formel II)

4,4'-Di-[2,3,4-trioxyphenyl]-dithiazolyl-2,2' (Formel III)

4,4'-Di-[p-methoxyphenyl]-dithiazolyl-2,2' (Formel IV)



Die Verbindung I zeichnet sich durch ähnliche schöne Halochromien aus, wie die früher beschriebenen Stoffe. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist tief orange mit starker Fluoreszenz.

¹⁾ Helv. **28**, 315 (1945).

Die Dithiazolylverbindungen II, III und IV dagegen lösen sich in konz. Schwefelsäure nur mit schwach gelber Farbe auf.

II und III wurden auf bakteriostatische Wirkung geprüft, erwiesen sich jedoch wenig wirksam.

Experimenteller Teil.

4,4',5,5'-Tetra-[p-chlorphenyl]-dithiazolyl-2,2' (Formel I).

Das als Ausgangsmaterial dienende p,p'-Dichlorbenzoin wurde aus p-Chlorbenzaldehyd in folgender Weise dargestellt:

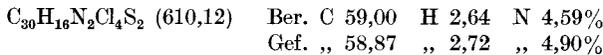
Man löste 2 g des Aldehyds in 15 cm³ Alkohol und 12 cm³ Wasser, fügte 0,2 g KCN hinzu und kochte die Lösung unter Einleiten von reinem Stickstoff 2 Stunden am Rückflusskühler. Hierauf wurde sie nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Dabei krystallisierte das p,p'-Dichlorbenzoin in farblosen Nadeln aus. Smp. 88°.

Zwecks Überführung in das p,p'-Dichlorbenzoinchlorid wurde 1 g p,p'-Dichlorbenzoin mit 0,42 g Thionylchlorid 1 Stunde auf 65° erwärmt. Die Reaktion trat rasch ein. Nach dem Erkalten hat man das Reaktionsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 65°.



Als man 1 g Dichlorbenzoinchlorid mit 0,4 g Rubeanwasserstoff und 15 cm³ Alkohol 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzte, schieden sich schon in der Wärme kleine, gelbliche Nadeln aus. Diese wurden von der noch heissen Flüssigkeit durch Filtration getrennt und hierauf dreimal aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0,72 g.

Diese Verbindung, das 4,4',5,5'-Tetra-[p-chlorphenyl]-dithiazolyl-2,2' bildet gelbe Nadeln, die bei ca. 272° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist in Alkohol sehr wenig, in Benzol besser löslich und wird von konz. Schwefelsäure mit tief oranger Farbe aufgenommen; diese Lösung zeigt starke Fluoreszenz.

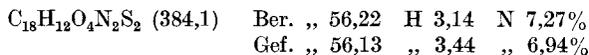


4,4'-Di-[3,4-dioxyphenyl]-dithiazolyl-2,2' (Formel II).

1 g ω -Chlor-aceto-brenzcatechin wurde mit 0,32 g Rubeanwasserstoff und 30 cm³ Alkohol 10 Stunden am Steigrohr auf dem Wasserbad erhitzt. Dann hat man ca. $\frac{2}{3}$ des Alkohols abdestilliert und den ausgefallenen, braunen Niederschlag abgesaugt. Zur Reinigung wurde die Verbindung in Alkohol mit etwas Entfärbungskohle erhitzt und aus der filtrierten Lösung durch Zusatz von etwas Wasser zur Krystallisation gebracht.

Das 4,4'-Di-[3,4-dioxyphenyl]-dithiazolyl-2,2' bildet gelbliche Nadeln, die bei ca. 287° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Benzol. — Ausbeute 0,76 g.

Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelb mit schwach orangeroter Fluoreszenz; in Kalilauge braun. Die alkoholische Lösung zeigt nach Zusatz von Eisen(III)-chlorid schwachgrüne Färbung.



4,4'-Di-[2,3,4-trioxyphenyl]-dithiazolyl-2,2' (Formel III).

1 g ω -Chlor-2,3,4-trioxy-acetophenon und 0,3 g Rubeanwasserstoff wurden in 30 cm³ Alkohol drei Tage am Rückflusskühler gekocht. Das nach dem Erkalten in feinen langen Nadeln auskrystallisierte 4,4'-Di-[2,3,4-trioxyphenyl]-dithiazolyl-2,2' haben wir abgenutzt, in viel heissem Alkohol gelöst und die heiss gesättigte Lösung eingeengt.

Die beim Erkalten auskrystallisierte Verbindung bildet gelbliche Nadeln, die sich bei ca. 290° (unkorr.) zersetzen. Ausbeute 0,86 g. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, gut löslich in Pyridin und Dioxan. Die Thiazolverbindung krystallisiert aus Dioxan mit 2 Mol Krystall-dioxan, aus Pyridin mit 2 Mol Krystall-pyridin.

Substanz aus Alkohol umkrystallisiert, im Hochvakuum getrocknet:

$C_{18}H_{12}O_6N_2S_2$ (416,1)	Ber. C 51,91	H 2,90	N 6,72%
	Gef. ,, 52,06	,, 3,20	,, 6,53%

Substanz aus Dioxan krystallisiert:

$C_{18}H_{12}O_6N_2S_2 \cdot 2 C_4H_8O_2$ (592,1)	Ber. C 52,69	H 4,75%
	Gef. ,, 53,05	,, 4,87%

Substanz aus Pyridin krystallisiert:

$C_{18}H_{12}O_6N_2S_2 \cdot 2 C_5H_5N$ (574,2)	Ber. C 58,49	H 3,86	N 9,74%
	Gef. ,, 58,05	,, 3,82	,, 9,56%

4,4'-Di-[p-methoxyphenyl]-dithiazolyl-2,2' (Formel IV).

Man erhitzte 1,2 g Rubeanwasserstoff und 3,6 g ω -Chlor-4-methoxy-acetophenon in 20 cm³ Alkohol 4 Stunden zum Sieden. Dabei fielen gelbliche Nadeln aus, die man von der noch heissen Lösung abfiltrierte. Sie wurden aus viel kochendem Benzol umkrystallisiert.

In der Verbindung liegt das 4,4'-Di-[p-methoxyphenyl]-dithiazolyl-2,2' vor, das bei ca. 264° (unkorr.) unter Zersetzung schmilzt. Es ist in Alkohol äusserst schwer löslich; von konz. Schwefelsäure wird es mit schwach gelber Farbe gelöst; die Lösung fluoresziert im Ultraviolettlicht blau.

$C_{20}H_{16}O_2N_2S_2$ (380,1)	Ber. C 63,14	H 4,24	N 7,36	S 16,83%
	Gef. ,, 63,05	,, 4,30	,, 7,31	,, 17,0 %

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

152. Über Curare-Alkaloide aus Calebassen.

II. Mitteilung

von H. Schmid und P. Karrer.

(10. VI. 47.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ haben wir über die Isolierung von wirksamen Curare-Alkaloiden aus einem Calebassenmaterial berichtet, welches uns die chemische Fabrik *F. Hoffmann-La Roche* (Basel) in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat. Als Hauptalkaloid haben wir dabei das C-Curarin I [$C_{20}H_{21}N_2$]⁺X⁻. (H₂O) neben dem bisher unbekanntem Calebassin [$C_{20}H_{25}ON_2$]⁺X⁻ und den in sehr geringen Mengen auftretenden Curare-Alkaloiden A und B in krystallisiertem Zustand erhalten können. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die weitere Aufarbeitung dieses Materials.

Zunächst konnten wir von dem Alkaloid A noch eine geringe Menge in reiner Form abtrennen. Seine Analysen stimmen auf die Formel [$C_{20}H_{23}ON_2$]⁺Cl⁻ · $\frac{1}{2}$ H₂O; es ist deshalb isomer mit dem Toxi-

¹⁾ Helv. 29, 1853 (1946).