

Das auf diesem Wege gewonnene 4,4'-Dimethyl-5,5'-[β -acetoxy-äthyl]-2,2'-dithiazolyl erwies sich mit dem durch Bestrahlung gewonnenen Vitachrom-acetat in jeder Hinsicht identisch. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wurden gleich hoch gefunden (116,5°).

Das Vitachrom selbst haben wir nach dem neuen Verfahren in noch etwas höherem Reinheitsgrad erhalten, was sich in einer leichten Erhöhung des Schmelzpunktes (180° statt 175°) und besonders darin äusserte, dass die langen, feinen Krystallnadeln nunmehr völlig farblos waren. Diese farblosen Krystalle fluoreszieren im Ultraviolettlicht rein blau, während auch nur schwach gelblich aussehende Krystalle grüne Fluoreszenz vortäuschen. Die Lösungen des Vitachroms besitzen die früher beschriebene starke blaue Fluoreszenz. Eine solche Fluoreszenz (verschiedener Farbnuance) kommt auch anderen 2,2'-Dithiazolylverbindungen zu, worüber in einer anderen Mitteilung berichtet werden wird.

Nach der endgültigen Abklärung der Konstitution des Vitachroms kann gesagt werden, dass seine Bildung bei der Ultraviolettbestrahlung des 4-Methyl-5-oxyäthyl-2-chlorthiazols auf eine durch das U. V.-Licht bewirkte Dissoziation jener Verbindung in Chloratome und 4-Methyl-5-oxyäthyl-thiazolyl-(2)-Radikale zurückzuführen ist, worauf sich die letzteren zur Dithiazolylverbindung (Vitachrom) dimerisieren.

In der ersten Abhandlung war mitgeteilt worden, dass eine stark verdünnte Vitachromlösung bei Zusatz von Natriumdithionitlösung die hellblaue Fluoreszenz verliert, die beim Schütteln mit Luft sofort zurückkehrt. Die Vermutung, dass sich dabei ein nichtfluoreszierendes Reduktionsprodukt bildet, trifft aber nicht zu, sondern die weitgehende Unterdrückung der Fluoreszenz durch Natriumdithionit muss auf einem anderen Einfluss dieses Salzes beruhen. Wenn man das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz des 4,4'-Dimethyl-5,5'-dicarboxy-2,2'-dithiazolyls, über welches in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll, unter Kohlendioxyd-Stickstoff in eine Lösung von Natriumbicarbonat und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ einträgt, wird nämlich kein Kohlendioxyd entwickelt, woraus hervorgeht, dass eine Reduktion von Dithiazolylverbindungen unter diesen Bedingungen nicht erfolgt¹⁾.

Der chemischen Fabrik *F. Hoffmann-La Roche & Co.* in Basel danken wir für die Überlassung von Ausgangsmaterialien. Der eine von uns (*M. C. Sanz*) dankt der *Stiftung für biologisch-medizinische Stipendien* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil.

2 g fein zerriebener Rubeanwasserstoff wurden mit 7,0 g (theor. 4,6 g) [α -Chlor- γ -oxypropyl]-methylketon am Steigrohr bei 120° im Ölbad kondensiert. Nach 4 Stunden

¹⁾ Über die Theorie dieser Reduktionsmethode und die praktische Durchführung vgl. *O. Warburg* und *Christian*, *Bioch. Z.* **282**, 157 (1935); *P. Karrer*, *Ringier*, *Büchi*, *Fritzsche*, *Solmssen*, *Helv.* **20**, 55 (1937); *P. Karrer* und Mitarb., *Helv.* **21**, 223 (1938).

haben wir noch 3 g des Ketonalkohols zugesetzt und weitere 5 Stunden erhitzt. Das dunkelbraune, dickflüssige Reaktionsprodukt erstarrte in der Kälte zu einem schwarzen, zähen Harz, welches man mehrmals mit total 150 cm³ siedendem Wasser gründlich extrahierte. Die trübe Lösung wurde heiss filtriert und nach 24stündigem Stehen die ausgeschiedenen derben, dunkelbraunen Krystalle abgesaugt. Man nahm sie in 80 cm³ heissem Wasser auf, wobei ein Teil des unveränderten Rubeanwasserstoffs ungelöst blieb. Nach Abgiessen der Lösung schied sich aus derselben zuerst Rubeanwasserstoff, dann Vitachrom in langen gelblichen Nadeln aus. Die Flüssigkeit wurde bis eben zur vollständigen Lösung des Vitachroms erwärmt und vom ungelöst gebliebenen, an den Wänden haftenden Rubeanwasserstoff abgegossen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation haben wir die ausgeschiedenen Krystalle von Vitachrom (mit Spuren von Rubeanwasserstoff verunreinigt) abgenutscht, in möglichst wenig heissem Wasser aufgenommen und die Lösung dreimal wie oben vom ausgeschiedenen Rubeanwasserstoff abgegossen. Hierauf wurde die siedende Lösung mit sehr wenig Tierkohle aufgeköcht und heiss filtriert. Aus der schwach gelblichen Lösung krystallisierte das Vitachrom in langen, farblosen Nadeln. Smp. 180° (nicht korr.). Ausbeute: 0,225 g.

Ein zweiter Ansatz mit gleichen Mengen wurde bei 130—140° Ölbadtemperatur kondensiert. Nach 4½ Stunden war die Kondensation beendet. Die Aufarbeitung erfolgte gleich wie beim ersten Ansatz. Ausbeute: 306 mg (Ber. C 50,73 H 5,63 Gef. C 50,52 H 5,38%).

Zur Synthese des Vitachrom-diacetates wurden 0,5 g Rubeanwasserstoff mit 2 g [α -Chlor- γ -acetoxypropyl]-methylketon bei 120° kondensiert. Die Reaktion war nach 5 Stunden beendet. Nach gründlicher Extraktion mit heissem Benzol wurde der Rückstand mit Wasser ausgezogen und das verbleibende Produkt nochmals mit Benzol behandelt. Den Rückstand der benzolischen Auszüge haben wir im Hochvakuum destilliert. Bei 0,01—0,03 mm ging zwischen 90 und 100° unverändertes [α -Chlor- γ -acetoxypropyl]-methylketon über. Ca. 0,1 g Rubeanwasserstoff sublimierten zwischen 100 und 130°. Bis 150° ging dann ein schnell erstarrendes Öl über, die Krystalle fluoreszierten nicht. Der dunkle Rückstand wurde in Äthanol aufgenommen und in 80 cm³ heisses Wasser eingegossen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden aus Wasser-Methanol umkrystallisiert: rein weisses Vitachrom-diacetat in kurzen verfilzten Nadeln. Ca. 80 mg, Smp. 114°.

Die Acetylierung von 104 mg Vitachrom zum Diacetat erfolgte in 2,5 cm³ wasserfreiem Pyridin mit 0,7 cm³ Essigsäure-anhydrid bei 50°. Nach 3½ Stunden wurde das Pyridin im Vakuum entfernt und der erstarrende Rückstand 2mal aus Wasser-Methanol umkrystallisiert. Ausbeute: 117 mg Vitachrom-diacetat. Smp. 116—116,5°.



Zürich, Chemisches Institut der Universität.