

in 20 cm³ Petroläther gelöst und von wenig Ungelöstem abfiltriert. Nach dem Verdampfen des Petroläthers blieben 155 mg gelbes Öl zurück, welches beim Anreiben erstarrte. Dieses wurde aus einem Bad von 80—95° im Vakuum von 0,2 mm sublimiert. Ausbeute: 130 mg hellgrün fluoreszierendes Krystallisat vom Smp. 64—71°. Dieses wurde in 30 cm³ Petroläther gelöst und anschliessend mit kleinen Portionen (ca. 2 cm³) konz. Schwefelsäure behandelt. Die ersten Anteile färbten sich dabei dunkelviolett. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis sich die Schwefelsäure kaum mehr verfärbte. Nach dem Neutralwaschen dampfte man die Petroläther-Lösung im Vakuum ein. Der Rückstand, 110 mg leicht gelbstichiges Krystallisat, wurde im Hochvakuum sublimiert und dabei 95 mg rein weisses 1-Äthyl-2-methyl-phenanthren erhalten. Die Krystalle wurden dreimal aus Methanol umgelöst und schmolzen dann bei 80—81°. Ausbeute 35 mg.

3,058; 3,237 mg Subst. gaben 10,40; 10,98 mg CO₂ und 2,00; 2,13 mg H₂O

C₁₇H₁₆ Ber. C 92,68 H 7,32%

Gef. „ 92,81; 92,57 „ 7,32; 7,36%

Aus den Mutterlaugen liessen sich noch weitere 40 mg 1-Äthyl-2-methyl-phenanthren gewinnen.

Zur Darstellung des Pikrates wurden 40 mg 1-Äthyl-2-methyl-phenanthren und 35 mg reinste Pikrinsäure in 2 cm³ Äthanol gelöst. Nach kurzem Stehen der eingeeengten Lösung schieden sich orangerote Spiesse vom Schmelzpunkt 132—134° aus. Sie wurden aus Äthanol umgelöst, worauf man 40 mg reines Pikrat vom Smp. 134—135° erhielt.

1,068 mg Subst. gaben 0,089 cm³ N₂ (21°, 739 mm)

C₂₃H₁₉O₇N₃ Ber. N 9,35 Gef. N 9,40%

Die Analysen und Drehungen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Dr. Gysel ausgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der *Ciba*, Basel
Pharmazeutische Abteilung

15. Strukturchemische Untersuchungen XIV.

Zur Kenntnis der Dithioamide der Azelain- und Sebacin säure

von H. Lehr, H. J. Micheels und H. Erlenmeyer.

(23. XII. 44.)

H. Erlenmeyer und *G. Bischoff*¹⁾ beschrieben erstmalig die Darstellung des Adipinsäure-dithioamids aus dem entsprechenden Nitril durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Kondensationsfähigkeit von Dithioamiden beschreiben wir im folgenden die Darstellung der Dithioamide höherer, aliphatischer Dicarbonsäuren. Verwendet wurden die Azelain- und Sebacin säure, bzw. deren Nitrile, die aus den entsprechenden Diamiden durch Entwässerung mit Phosphorpentachlorid nach dem Verfahren von *W. Solonina*²⁾ gewonnen wurden.

¹⁾ Helv. **27**, 412 (1944).

²⁾ ж **29**, 410 (1897); C. **1897**, II, 848.

Um die Kondensationsfähigkeit der neuen Dithioamide mit halogenierten Ketonen sicherzustellen, wurden die Kondensationsreaktionen mit Chloraceton und ω -Bromacetophenon durchgeführt, wobei die entsprechenden Thiazolverbindungen entstehen.

Azelainsäure-dithioamid (I).

2 g Azelainsäure-dinitril wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst. Nach Zusatz von 0,3 g Natrium wurde die Lösung bei -10° mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann in einem verschlossenen Gefäß 30 Stunden auf 70° erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck erhält man das Dithioamid als gelben pulverigen Rückstand. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet es farblose Schuppen vom Smp. 142°.

2,855 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N₂ (20°, 735 mm)

C₉H₁₈N₂S₂ Ber. N 12,83 Gef. N 12,63%

Azelainsäure-dithioamid und Chloraceton.

0,5 g Azelainsäure-dithioamid wurden auf dem Wasserbad mit überschüssigem Chloraceton auf 50—60° erwärmt bis unter Aufschäumen lebhaft Reaktion eintritt. Dann lässt man einige Stunden stehen und verjagt das überschüssige Chloraceton unter vermindertem Druck. Das zurückbleibende, viskose Kondensationsprodukt (II) konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden, liess sich aber in ein Pikrat überführen. Das zunächst ölig ausfallende Pikrat erstarrte nach einigem Stehen und wurde aus Alkohol in gelben Krystallen vom Smp. 126—127° erhalten. Die Analyse zeigte, dass ein Dipikrat des α, ω -Di-[4-methylthiazolyl-(2)]-heptans vorliegt.

3,443 mg Subst. gaben 0,446 cm³ N₂ (18,5°, 738 mm)

C₂₇H₂₈O₁₄N₈S₂ Ber. N 14,89 Gef. N 14,63%

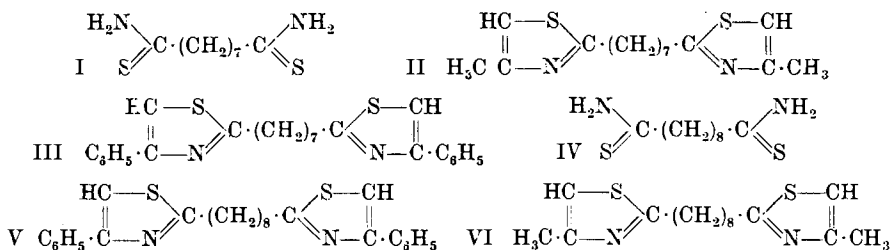
Azelainsäure-dithioamid und ω -Bromacetophenon.

0,30 g Azelainsäure-dithioamid wurden in 25 cm³ Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0,55 g ω -Bromacetophenon vermischt. Nach 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad schieden sich nach dem Erkalten farblose Krystalle ab.

Das α, ω -Di-[4-phenylthiazolyl-(2)]-heptan (III) krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Smp. 78°.

3,974 mg Subst. gaben 0,233 cm³ N₂ (18,5°, 733 mm)

C₂₅H₂₆N₂S₂ Ber. N 6,69 Gef. N 6,62%



Sebacinsäure-dithioamid (IV).

75 cm³ Alkohol wurden mit 0,2 g Natrium versetzt und bei -10° mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dann gibt man 1,5 g Sebacinsäure-dinitril hinzu und erwärmt im verschlossenen Gefäß 30 Stunden auf 70°. Nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibt ein gelblicher pulveriger Rückstand, der sich aus Wasser umkrystallisieren liess. Man erhält so das Sebacinsäure-dithioamid in Form von farblosen Schuppen, die einen Smp. von 153° zeigen.

2,872 mg Subst. gaben 0,305 cm³ N₂ (20°, 726 mm)

C₁₀H₂₀N₂S₂ Ber. N 12,06 Gef. N 11,82%

Sebacinsäure-dithioamid und ω -Bromacetophenon.

0,3 g Sebacinsäure-dithioamid wurden in 20 cm³ Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge ω -Bromacetophenon versetzt. Nach 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde ungefähr die Hälfte des Alkohols unter vermindertem Druck abdestilliert, worauf sich das Hydrobromid des α, ω -Di-[4-phenylthiazolyl-(2)]-octans als hellgelbe Krystallmasse abschied. Das Salz krystallisiert aus Alkohol in kleinen, farblosen Krystallen, die sich bei 220° zersetzen. Das Hydrobromid ist nicht beständig. Bei längerem Aufbewahren verwittern die Krystalle.

Aus dem Hydrobromid wurde die freie Base in Freiheit gesetzt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das α, ω -Di-[4-phenylthiazolyl-(2)]-octan (V) in farblosen, glänzenden Blättchen vom Smp. 70°.

3,719 mg Subst. gaben 0,214 cm³ N₂ (18,5°, 733 mm)
C₂₆H₂₈N₂S₂ Ber. N 6,48 Gef. N 6,50%

Sebacinsäure-dithioamid und Chloraceton.

0,3 g Sebacinsäure-dithioamid wurden mit überschüssigem Chloraceton auf dem Wasserbad auf 50–60° erwärmt. Unter lebhaftem Aufschäumen tritt Reaktion ein. Nach mehrstündigem Stehen wird das überschüssige Chloraceton unter vermindertem Druck abdestilliert. Das α, ω -Di-[4-methylthiazolyl-(2)]-octan (VI) bleibt als viskose Substanz zurück, aus der sich ein Dipikrat erhalten liess. Die gelben Krystalle des Dipikrats, die man aus Alkohol erhält, zeigen einen Smp. von 152–153°.

3,730 mg Subst. gaben 0,465 cm³ N₂ (17,5°, 739 mm)
C₂₈H₃₀O₁₁N₈S₂ Ber. N 14,62 Gef. N 14,24%

Die Mikroanalysen wurden in unserm Laboratorium durch Fr. E. Beck und Fr. M. Werdenberg ausgeführt.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

16. Über Steroide und Sexualhormone.

(109. Mitteilung¹⁾).

Über zwei weitere Homologe der digitaloiden Aglucone

von Pl. A. Plattner, E. Hardegger und H. Bucher.

(23. XII. 44.)

Wir beschreiben im folgenden die Herstellung von zwei homologen digitaloiden Agluconen, des β' -[Δ^5 -3 β -Oxy-21-nor-pregnanyl-(20)]- $\Delta^{\alpha, \beta'}$ -butenolids (VII) und des β' -[3 β -Oxy-21-nor-allo-pregnanyl-(20)]- $\Delta^{\alpha, \beta'}$ -butenolids (VIIa). Das Kohlenstoff-Gerüst dieser Verbindungen unterscheidet sich von dem der Digitalis-Genine durch den Mehrgehalt eines C-Atoms. Das zusätzliche Kohlenstoffatom verbindet als Methylen-Gruppe das C-Atom 17 des Steroid-Gerüsts mit dem β' -C-Atom des ungesättigten, fünfgliedrigen Lactonringes.

¹⁾ 108. Mitt. Helv. 27, 1883 (1944).