

Zeitliche Polarisation des Betains.

in Aceton (10 ccm Aceton, 1-dm-Rohr, 25°)	und	in Methanol (20 ccm Methanol, 2-dm-Rohr, 25°)
0' — 0.18 ⁰		0' — 0.70 ⁰
30' — 0.16 ⁰		20' — 0.65 ⁰
70' — 0.12 ⁰		38' — 0.50 ⁰
120' — 0.09 ⁰		—

Die Drehungsabnahme in Methanol findet also merklich schneller statt als in Aceton.

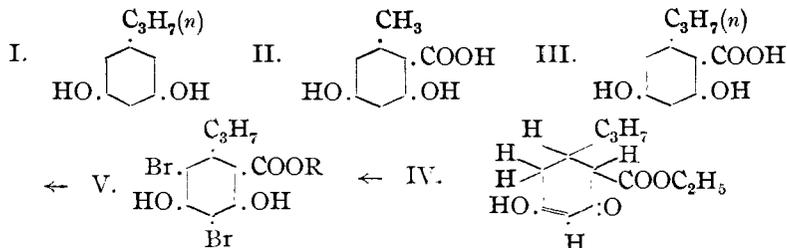
388. Adolf Sonn: Synthese der Divarsäure (6. Mitteilung über Flechtenstoffe).

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1928.)

Aus der Flechtenart *Evernia divaricata* bzw. *Evernia illyrica* hat O. Hesse¹⁾ eine Säure der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_7$ isoliert, die er *Divaricatsäure* nannte. Sie erwies sich als ein Didepsid: Bei der Hydrolyse zerfiel sie in eine Phenol-carbonsäure $C_{10}H_{12}O_4$ (*Divarsäure*) und einen Mono-methyläther $C_{11}H_{14}O_4$ dieser Säure (*Divaricatsäure*). Aus beiden Säuren entstand beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ein zweiwertiges Phenol der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_2$: *Divarin*. Da das *Divarin* ähnliche Farbreaktionen wie das *Orcin* gab, erteilte Hesse¹⁾ ihm die Formel I. Diese Vermutung ist durch die Synthese bestätigt worden²⁾. Danach lag es nahe anzunehmen, daß der *Divarsäure*, der Struktur der *Orsellinsäure* (II) entsprechend, die Formel III zukäme. Durch den künstlichen Aufbau, der analog der vor kurzem beschriebenen Synthese³⁾ der *Orsellinsäure* durchgeführt wurde, ließ sich diese Annahme sicherstellen.

An α, β -*n*-Hexen- α -carbonsäure-ester (aus α -Brom-*n*-capronsäure-ester durch Erhitzen mit Diäthyl-anilin dargestellt) wurde Acetessig-ester angelagert und der entstandene *n*-Propyl-dihydro-resorcin-carbonsäure-ester (IV) mittels Broms dehydriert, wobei gleichzeitig 2 Atome Brom in den Kern eintraten. Die Di-brom-divarsäure (V, R=H) wurde aus dem Ester durch Behandlung mit kalter konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur erhalten. Durch Schütteln dieser Dibrom-divarsäure mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat ersetzte man schließlich die beiden Brom-Atome durch Wasserstoff. Die erhaltene Säure (III) wies alle Eigenschaften der natürlichen *Divarsäure* auf.



¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 83, 24 [1911].

²⁾ Sonn und Scheffler, B. 57, 959 [1924]; F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] 108, 275 [1924].

³⁾ Sonn, B. 61, 926 [1928].

Beschreibung der Versuche.

(Unter Mitarbeit von Dr. J. Burkard).

Dibrom-*n*-propyl-resorcin-carbonsäure-ester (V).

Zu einer Alkoholat-Lösung aus 3.5 g Natrium und 70 ccm absol. Alkohol gab man 20 g Acetessigester und 19.5 g α , β -Hexen- α -carbonsäure-methylester⁴⁾ und erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Die Abscheidung des Natriumsalzes des *n*-Propyl-dihydro-resorcin-carbonsäure-äthylesters (IV) begann sehr bald und war nach 3 Stdn. beendet. Das Salz wurde abfiltriert, mit absol. Äther nachgewaschen und in Wasser aufgenommen. Beim Ansäuern fiel der Ester zunächst als Öl aus, erstarrte aber beim Abkühlen in einer Kältemischung bald. Der Ester läßt sich aus Ligroin oder Wasser umkrystallisieren. Er zersetzt sich bei längerem Aufbewahren allmählich; durch Digerieren mit kaltem Ligroin kann er wieder von Zersetzungsprodukten befreit werden. Der Schmp. lag bei 85–87°. Zur Verarbeitung auf den Brom-Ester (V) verwendet man am besten ein frisch dargestelltes, reines Produkt. Zur Dehydrierung ließ man zu einer Lösung von 4 g Ester (IV) in 20 ccm Eisessig eine Lösung von 8.5 g Brom in 25 ccm Eisessig zutropfen; das Brom wurde glatt aufgenommen. Die auf Zusatz von Wasser zunächst ölig abgeschiedene Brom-Verbindung erstarrte beim Abkühlen in einer Kältemischung sehr rasch. Der Dibrom-Ester (V) ist leicht löslich in heißem Alkohol; aus der Lösung scheidet er sich in Form glänzender, prismatischer Krystalle ab. Aus Petroläther erhält man kurze, derbe Prismen. Schmp. 77–78°.

0.188 mg Sbst.: 10.981 mg AgBr. — 9.03 mg Sbst.: 10.74 AgBr.

$C_{12}H_{14}O_4Br_2$ (382). Ber. Br 41.9. Gef. Br 41.8, 41.6.

Dibrom-*n*-propyl-resorcin-carbonsäure (V; R=H),

Eine Lösung von 1 g Dibrom-Ester (s. o.) in 4 ccm konz. Schwefelsäure wurde 4 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt und dann auf Eis gegossen. Zur Entfernung von Spuren unverseiften Esters nahm man den Niederschlag in Natriumbicarbonat-Lösung auf, filtrierte und säuerte an. Aus 75-proz. Alkohol krystallisiert die Säure in feinen Nadeln; sie schmelzen nach vorheriger Sinterung bei 158–160° (unkorr.) unter Blasenwerfen.

0.2354 g Sbst.: 0.2528 g AgBr (nach Busch-Störe).

$C_{10}H_{10}O_4Br_2$ (354). Ber. Br 45.2. Gef. Br 45.7.

n-Propyl-resorcin-carbonsäure = Divarsäure (III).

Eine Lösung der Dibrom-Säure (s. o.) in überschüssiger 2-*n*. Natronlauge schüttelte man nach Zusatz von Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator mit Wasserstoff, bis auch auf Zusatz von frischem Katalysator eine Aufnahme nicht mehr stattfand. Nach dem Filtrieren wurde die brom-freie Säure ausgefällt und nach dem Trocknen aus einer Mischung von Essigester und Petroläther umkrystallisiert.

3.830 mg Sbst.: 8.57 mg CO₂, 2.11 mg H₂O.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196). Ber. C 61.2, H 6.1. Gef. C 61.0, H 6.2.

⁴⁾ Blaise und Luttringer, Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 828 [1905].

Aus Essigester + Petroläther krystallisiert die Säure in glänzenden, an den Enden sich verjüngenden Prismen. Als Schmp. der Divarsäure hat O. Hesse (a. a. O.) 169° angegeben; dazu ist zu bemerken, daß der Schmp. wegen der Zersetzung beim Schmelzen (Entwicklung von Kohlensäure) etwas von der Dauer des Erhitzens abhängig ist. In Übereinstimmung mit den Angaben Hesses für die Divarsäure gibt die Säure mit wenig Eisenchlorid eine purpurviolette, mit wenig Chlorkalk-Lösung eine rotviolette bis blutrote Färbung. Ebenso färbt sich die Lösung in Kalilauge oder Ammoniak an der Luft rasch rot, namentlich beim Kochen. Wie die natürliche Säure trübt sich die klare Lösung der Säure in Barytwasser bald, indem sich Bariumcarbonat abscheidet.

389. Géza Zemplén und Zoltán Bruckner:
Einwirkung von Trimethylamin und anderen Basen auf Aceto-
bromcellobiose.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1928.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir in Gemeinschaft mit Zoltán Csürös über die Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-bromcellobiose bzw. Aceto-brommaltose berichtet. Nach dem Lesen dieser Untersuchungen teilte uns Hr. Heinz Ohle brieflich mit, daß er bei der Einwirkung von Dimethyl-anilin auf Aceto-bromglykose aus dem Reaktionsgemisch Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid isolieren konnte, demnach die Reaktion unter Methylbromid-Abspaltung vonstatten gehe. Da ein ähnlicher Vorgang auch in unserem Fall stattfinden konnte, so haben wir die Reaktion nochmals eingehend untersucht mit folgendem Resultat: Zunächst konnten wir feststellen, daß aus den früher dargestellten Präparaten nach der Zersetzung mit Alkalien beim Abdestillieren der gebildeten Base nicht Trimethylamin, sondern Dimethylamin entweicht. Zweitens beobachteten wir, daß die Einwirkung und die Gewinnung des Endproduktes mit viel günstigerer Ausbeute auszuführen ist, wenn man bei Zimmer-Temperatur in Chloroform-Lösung, statt in alkoholischer Lösung und bei höherer Temperatur arbeitet, und daß hierbei als Nebenprodukt Tetramethyl-ammoniumbromid zu isolieren ist. Endlich konnten wir feststellen, daß Dimethylamin mit Aceto-bromcellobiose dieselbe Base ergibt wie Trimethylamin, und daß aus den Mutterlaugen Dimethylamin-Bromhydrat zu isolieren ist.

Diese Versuche beweisen, daß bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Aceto-bromcellobiose die Reaktion tatsächlich unter Methylbromid-Abspaltung vonstatten geht, und daß dabei ein Derivat des Dimethylamins entsteht, dem wir folgende Konstitution eines Heptaacetyl-cellobiosido-dimethylamins geben müssen:

¹⁾ G. Zemplén, Z. Csürös und Z. Bruckner, B. **61**, 927 [1928].