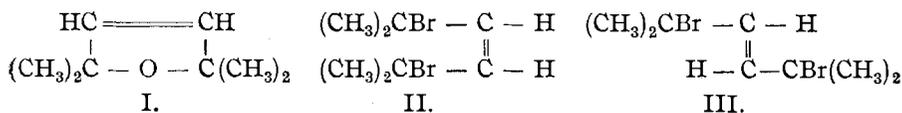


### 347. J. Salkind und S. Sabojew: Über die Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf ein Glykol der Äthylen-Reihe.

(Eingegangen am 6. Juli 1929.)

Wie bekannt, findet bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf  $\gamma$ -Glykole der Acetylen-Reihe Isomerisation der primär entstandenen Dibromide statt<sup>1)</sup>, oder es werden (mit Jodwasserstoff) auch Kohlenwasserstoffe gebildet<sup>2)</sup>. Es schien uns von Interesse, auch die  $\gamma$ -Glykole der Äthylen-Reihe in dieser Hinsicht zu studieren, um zu sehen, ob die Reaktion hier einfacher verlaufen würde, und um somit festzustellen, daß eben die Anwesenheit einer dreifachen Bindung die Ursache des komplizierten Verlaufes der Reaktion ist. Als Ausgangsstoff wurde das 1.1.4.4-Tetramethylbuten-(2)-diol-(1.4) (2.5-Dimethyl-hexen-(3)-diol-(2.5)), und zwar das  $\beta$ -Isomere (Schmp. 69–69,5<sup>0</sup>), als sehr leicht zugänglich<sup>3)</sup>, gewählt.

Wenn man dieses Glykol mit gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure behandelt, erhält man je nach der Temperatur verschiedene Produkte. Bei Zimmer-Temperatur bildet sich neben einer kleinen Menge 2.2.5.5-Tetramethyl-2,5-dihydro-furan<sup>4)</sup> (I) ein flüssiges Dibromid  $C_8H_{14}Br_2$ , das sehr unbeständig ist, schon nach einigen Stunden sich violett färbt und in 2–3 Tagen zu einer dicken, dunklen Masse verharzt. Wenn man aber Tetramethyl-butendiol ganz allmählich zu der wäßrigen Bromwasserstoffsäure unter starker Kühlung zugibt und schon nach  $\frac{1}{2}$  Stde. das Reaktionsgemisch verarbeitet, bekommt man ein isomeres Dibromid, ebenfalls  $C_8H_{14}Br_2$ , das schneeweiße Krystalle vom Schmp. 55–57<sup>0</sup> darstellt. Auch dieser Körper ist nur in trockner ätherischer Lösung haltbar. Die Krystalle verharzen an der Luft noch leichter als das flüssige Dibromid, wobei in beiden Fällen Abscheidung von Bromwasserstoff bemerkbar ist. Beide Dibromide lassen sich leicht durch 10-proz. Pottasche-Lösung bei Zimmer-Temperatur verseifen. Dabei liefert das flüssige Dibromid das oben genannte Tetramethyl-dihydro-furan, während das feste Isomere zunächst in das Ausgangs-Glykol, Tetramethyl-butendiol, übergeht. Die beiden Dibromide haben also die Struktur des 2.5-Dimethyl-2,5-dibrom-3-hexens; das flüssige ist die malenoide Form (II), das feste die fumaroide (III).



Die Bildung von III bei milderer Bedingungen, unter guter Kühlung, wo eine Isomerisation des Glykols schwerlich zu erwarten ist, sowie auch die Regenerierung desselben Glykols beim Verseifen können als weitere Bestätigung der fumaroiden Struktur des  $\beta$ -Isomeren des Tetramethyl-butendiols aufgefaßt werden<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> J. Salkind, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1039, 1044, 1052; J. Salkind und A. Kruglow, B. **59**, 1936 [1926].

<sup>2)</sup> J. Salkind und A. Kruglow, B. **61**, 2306 [1928].

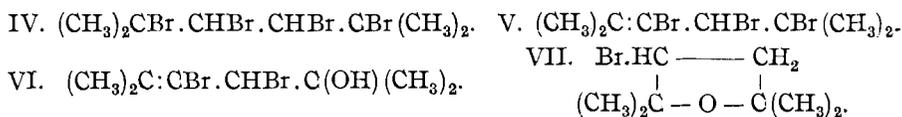
<sup>3)</sup> J. Salkind, B. **56**, 187 [1923].

<sup>4)</sup> B. **56**, 189 [1923].

<sup>5)</sup> Die entgegengesetzte Meinung von M. Bourguet und Rambaud, Compt. rend. Acad. Sciences **187**, 383, bedarf, meiner Ansicht nach, noch weiterer experimenteller Prüfung.

C. Prévost<sup>6)</sup> hat aus Tetramethyl-erythren durch Anlagerung von 2 Atomen Brom ebenfalls 2 Dibromide  $C_8H_{14}Br_2$  erhalten, und zwar ein festes und ein flüssiges, mit demselben Kohlenstoffgerüst. Dem festen gibt C. Prévost ebenfalls die Struktur III, es muß auch, den Eigenschaften nach, mit dem unsrigen identisch sein. Das flüssige ist nach Prévost ein  $\alpha$ -Dibromid  $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH:C(CH_3)_2$ ; es isomerisiert sich leicht zu dem festen in 2–3 Tagen bei Zimmer-Zemperatur und fast momentan beim Erwärmen auf  $100^\circ$ . Wir konnten mit unserem Dibromid keine solche Isomerisation verwirklichen; diese Produkte sind also nicht identisch, wie auch zu erwarten war, da ja dem von uns erhaltenen Dibromid unzweifelhaft die Struktur II eines  $\gamma$ -Dibromides zukommt.

C. Prévost konnte nicht mehr als 2 Atome Brom an das Tetramethyl-erythren anlagern; dagegen hat S. Przibyteck schon im Jahre 1888<sup>7)</sup> aus demselben Kohlenwasserstoff ein Tetrabromid als zersetzliches Öl, das leicht Bromwasserstoff abspaltet, erhalten. Auch wir haben gefunden, daß beide isomeren Dibromide noch 2 Atome Brom addieren können. Allerdings sind die Tetrabromide (IV), die dabei entstehen, leicht zersetzlich. Wir erhielten eine kleine Menge von einem krystallinischen Tetrabromid ( $101^\circ$ ), das wir aber nicht in analysenreiner Form darstellen konnten, und viel mehr von einem Öl, das sofort Bromwasserstoff abschied, und eine Mischung von Tetra- und Tribromid darstellte. Leitet man durch das Öl trockne Luft hindurch, so wird 1 Mol. Bromwasserstoff abgegeben, und es entsteht ein ungesättigtes Tribromid (V); von seinen 3 Bromatomen läßt sich nur eines sehr leicht verseifen unter Bildung eines Dibrom-alkohols, dem wohl die Formel VI zukommt.



Die größere Beweglichkeit eines Bromatoms deutet seine tertiäre Stellung an und bestätigt die Formeln V und VI.

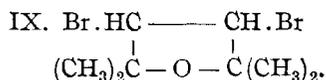
Wenn man auf Tetramethyl-butendiol wäßrige Bromwasserstoffsäure unter leichtem Erwärmen (auf  $40\text{--}50^\circ$ ) einwirken läßt, tritt starke Verharzung ein. Die Destillation unter vermindertem Druck ergibt aber in gewisser Menge ein Öl (Sdp.<sub>14</sub>  $115\text{--}120^\circ$ ), das der Formel  $C_8H_{15}BrO$  entspricht und keine Hydroxylgruppe enthält. Somit kommt diesem Öl die Struktur des 2.2.5.5-Tetramethyl-3-brom-tetrahydro-furans (VII) zu. Dieses Produkt entsteht durch Anlagerung von Bromwasserstoff an das  $\gamma$ -Oxyd (I), welches, wie gesagt, immer bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Glykol in einiger Menge gebildet wird.

Bringt man das Glykol mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig zusammen, so erhält man ein Tribromid, das 2.5-Dimethyl-2.3.5-tribrom-hexan (VIII), das im Vakuum unzersetzt destillierbar ist und sich überhaupt durch seine Beständigkeit auszeichnet. Dieses Tribromid läßt sich nur schwer verseifen. Durch langes Erwärmen

<sup>6)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 1460.

<sup>7)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **20**, 506 [1888].

mit 30-proz. Pottasche-Lösung, zuletzt bis auf 100<sup>o</sup>, konnten nur 2 Atome Brom entfernt werden, wobei das Monobrom-oxyd VII erhalten wurde.



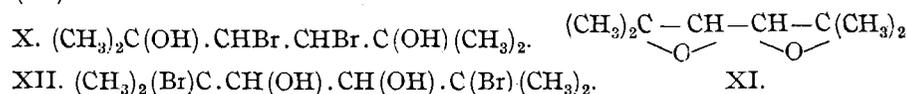
Die tertiären Bromatome erwiesen sich, wie zu erwarten war, als leichter ersetzbar. Übrigens konnte aus der wäßrigen Mutterlauge ein krystallinischer Körper (Schmp. 52—55<sup>o</sup>, das erwartete Glycerin?) isoliert werden, aber in so geringer Quantität, daß seine Untersuchung unmöglich war.

Wir sehen also, daß auch bei dem Glykol der Äthylen-Reihe, analog wie bei dem der Acetylen-Reihe, Bromwasserstoff zuerst die Hydroxylgruppen angreift und nur unter energischeren Bedingungen an die ungesättigte Bindung angelagert wird. Bei dem Äthylen-Glykol erfolgt dann aber keine weitere Veränderung und ist auch keine Wanderung der Bromatome bemerkbar. Im übrigen sind die erhaltenen ungesättigten Dibromide sehr unbeständig, was wahrscheinlich mit der Anwesenheit der doppelten Bindung in Zusammenhang steht, da das gesättigte Tribromid ganz stabil ist und sich nur schwer verseifen läßt. Kommt auch hier eine Doppelbindung hinzu, wie in VI, so wird auch das Halogen (wenigstens das tertiäre) viel leichter durch Hydroxyl ersetzbar.

Die Einwirkung von Brom auf das Tetramethyl-butendiol wurde schon früher von dem einen von uns studiert<sup>8)</sup>, nicht aber auf das ihm entsprechende  $\gamma$ -Oxyd (I). Es erwies sich, daß letzteres leicht 2 Atome Brom addiert unter Bildung eines krystallinischen Dibromids, des 2.2.5.5-Tetramethyl-3.4-dibrom-tetrahydro-furans (IX).

Das Tetramethyl-butendiol liefert beim Addieren von 2 Atomen Brom ein Gemisch von Krystallen, die schon früher (l. c.) als 2.5-Dimethyl-2.5-dioxy-3.4-dibrom-hexan (X) erkannt wurden, mit einem Öl. Dieses Öl läßt sich weder zur Krystallisation bringen, noch unzersetzt destillieren. Beim Durchleiten von Wasserdampf geht ein Teil als schweres Öl über, das als Dibrom-oxyd (IX) erkannt wurde. Der größere Teil verharzt; wahrscheinlich besteht er aus einem Stereoisomeren des festen Dibrom-glykols (X), dessen Formel 2 asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist.

Das Dibrom-glykol (X) wurde durch gelindes Erwärmen mit Kaliumcarbonat-Lösung (10-proz.) verseift. Dabei wurde ein Öl (Sdp. 172—173<sup>o</sup>) von der Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> erhalten. Da es keine Hydroxylgruppen enthält (Prüfung nach Zerewitinoff) und sehr leicht 2 Mol. Wasser oder Bromwasserstoff aufnimmt, kommt ihm die Struktur eines  $\alpha$ -Dioxydes (XI) zu.



Beim Erwärmen mit Wasser (auf einem siedenden Wasserbade) wird das Dioxyd in den von Przibyteck<sup>9)</sup> erhaltenen Erythrit, das 2.5-Dimethyl-2.3.4.5-tetraoxy-hexan, verwandelt. Bromwasserstoff wird (in wäßriger

<sup>8)</sup> J. Salkind, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 48, 1833.

<sup>9)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 20, 511.

Lösung) ebenfalls sehr leicht addiert. Es resultieren Krystalle vom Schmp.  $119-120^{\circ}$  und der Zusammensetzung  $C_8H_{16}O_2Br_2$ , die also mit dem Dibromglykol X isomer sind und ebenfalls 2 Hydroxylgruppen enthalten. Sie unterscheiden sich aber scharf durch leichte Verseifbarkeit. Das Dibromglykol X kann aus heißem Wasser umkrystallisiert werden und läßt sich unter kaltem Wasser monatelang ohne Veränderung aufbewahren. Dagegen lösen sich die Krystalle vom Schmp.  $119-120^{\circ}$  zwar ebenfalls in heißem Wasser auf, werden aber beim Erkalten der Lösung nicht mehr zurückgewonnen. Auch in kaltem Wasser schreitet die Verseifung ziemlich schnell vorwärts. Alle diese Eigenschaften führen zur Formel XII, also der des 2.5-Dimethyl-3.4-dioxy-2.5-dibrom-hexans. Bei Anlagerung von Bromwasserstoff an das Dioxyd treten also die Bromatome in die tertiären Stellungen, während die Hydroxyle sekundäre Alkoholgruppen bilden.

### Beschreibung der Versuche.

*cis*- und *trans*-2.5-Dimethyl-2.5-dibrom-3-hexen.

10 g fein gepulvertes  $\beta$ -Tetramethyl-butendiol werden allmählich in 50 g gesättigter wäßriger Bromwasserstoff-Lösung eingetragen; dann wird das Gemisch 12—24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. In dieser Zeit scheidet sich ein schweres Öl aus, das abgetrennt, mit Eiswasser gewaschen, in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet wird. Die wäßrige Schicht wird mit Eiswasser verdünnt und mit Äther ausgezogen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht ein wenig Tetramethyl-dihydro-furan (I) über (Sdp.  $102-103^{\circ}$ , campher-artig riechend, halogen-frei). Der Rückstand siedet bei  $105-110^{\circ}$  (8 mm) bzw.  $117-120^{\circ}$  (18 mm).

0.4072 g Sbst.: 57 ccm  $AgNO_3$  (Br-Titer 0.004255), nach Stepanoff. — Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch): 0.2098 g Sbst. in 12.75 g Benzol:  $\Delta = 0.31^{\circ}$ .

$C_8H_{14}Br_2$ . Ber. Br 59.23, Mol.-Gew. 270. Gef. Br 59.57, Mol.-Gew. 270.7.

Das Öl wurde mit 10-proz. Pottasche-Lösung versetzt. Schon nach  $\frac{1}{4}$  Stde. war der Geruch des  $\gamma$ -Oxydes (I) bemerkbar. Nach 24 Stdn. (bei Zimmer-Temperatur) war die Verseifung beendet; als die Produkte mit Äther ausgezogen und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet wurden, ließ sich nur das Tetramethyl-dihydro-furan (I) auffinden.

Zur Darstellung des festen *trans*-Isomeren wurden auf 5 g Glykol 40 ccm Bromwasserstoffsäure genommen und die Reaktion unter Kühlung mit Kochsalz und Eis oder besser mit Eis-Chlorcalcium-Mischung durchgeführt, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. die Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen, die letzteren mit eiskaltem Wasser gewaschen, abgesaugt und aus Methylalkohol umgelöst. Die weißen Krystalle schmolzen im vorgewärmten Bade bei  $55$  bis  $57^{\circ}$ , bei langsamem Erwärmen bei  $54-60^{\circ}$  (nach C. Prévost bei  $49-72^{\circ}$ ). Die Krystalle bekommen schon sehr bald violette Flecken; nach 4—5 Stdn. sind die ganz gefärbt, wobei Bromwasserstoff entweicht. Zur Analyse müssen ganz frische Präparate genommen werden.

0.3522 g Sbst.: 49 ccm  $AgNO_3$  (T. 0.004244), nach Stepanoff. — Mol.-Gew.-Bestimm. (kryoskopisch): 0.1904 g Sbst. in 7.04 g Benzol:  $\Delta = 0.51^{\circ}$ .

$C_8H_{14}Br_2$ . Ber. Br 59.23, Mol.-Gew. 270. Gef. Br 59.05, Mol.-Gew. 270.4.

Das Dibromid wurde mit einer 10-proz. Lösung von Kaliumcarbonat 12 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Die Lösung hatte dann

zwar einen schwachen Geruch nach dem  $\gamma$ -Oxyd, letzteres konnte aber nicht isoliert werden, und als einziges Produkt der Verseifung wurde Tetramethylbutendiol (Schmp.  $69^{\circ}$ , Mischprobe) erhalten.

#### Dimethyl-tetrabrom-hexane und 2.5-Dimethyl-3.4.5-tribrom-2-hexen.

Die beiden Dibromide addieren in Chloroform-Lösung 2 Atome Brom; bei vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels wurden 2 Produkte erhalten, und zwar Krystalle (in kleiner Menge) und ein schweres, dickes Öl. Beide geben sehr leicht Bromwasserstoff ab, so daß sie sich schon beim Abdampfen bzw. beim Entfeinen des Chloroforms durch Überleiten von trockner Luft merklich zersetzen. Die Krystalle wurden mehrmals aus Petroläther umgelöst. Schmp.  $101^{\circ}$ . Die ganze Menge betrug 0.0284 g, die zur Analyse (Brom-Bestimmung nach Stepanoff) gebracht wurden.

0.0284 g Sbst.: 4.8 ccm  $\text{AgNO}_3$  (T. 0.004244).

Gef. Br 71.7. Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_4$  74.38, für  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_3$  68.73.

Auch das Öl erwies sich als eine Mischung von Tetra- und Tribromid.

0.2389 g Sbst.: 40 ccm  $\text{AgNO}_3$ -Lösung.

Gef. Br 71.05. Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_4$  74.38, für  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}_3$  68.73.

Durch das Öl wurde 2 Tage lang ein langsamer Strom von trockner Luft durchgesaugt und der Rückstand nach Stepanoff auf Brom analysiert.

0.2462 g Sbst.: 39.5 ccm  $\text{AgNO}_3$ -Lösung.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_3$ . Ber. Br 68.73. Gef. Br 68.10.

Beim weiteren Durchleiten von trockner Luft (noch 2 Tage) änderte sich die Zusammensetzung des Öles nicht mehr. Das Öl wurde dann mit heißem Wasser vermischt und einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. Hierbei ging ein helles Öl über, das in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers analysiert wurde.

0.3150 g Sbst.: 42 ccm  $\text{AgNO}_3$  (T. 0.004244).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OBr}_2$ . Ber. Br 55.89. Gef. Br 56.59.

#### 2.2.5.5-Tetramethyl-3-brom-tetrahydro-furan.

Tetramethylbutendiol wird in eine gesättigte wäßrige Lösung von Bromwasserstoff eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbade auf  $40-50^{\circ}$  erwärmt. Beim Destillieren im Vakuum geht bei  $115-120^{\circ}$  (14 mm) eine gelblich-grünliche Flüssigkeit über, die mit Äthylmagnesiumbromid kein Gas entwickelt.

0.3281 g Sbst.: 30 ccm  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (T. 0.004250).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}$ . Ber. Br 38.60. Gef. Br 38.86.

#### 2.5-Dimethyl-2.3.5-tribrom-hexan.

20 g Tetramethylbutendiol werden allmählich zu 145 g Bromwasserstoff-Eisessig (45% Bromwasserstoff enthaltend) zugegeben, das Gemisch am Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Sde. auf dem Wasserbade auf  $50-55^{\circ}$  erwärmt und dann in kaltes Wasser gegossen. Es resultierte ein schweres Öl, das in Äther gelöst, mit eiskalter Soda-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Vakuum-Destillation unterworfen

wurde. Es ging unzersetzt bei 135—140° (unter 13 mm Druck) über. Ausbeute 44% d. Th.

0.2582 g Sbst.: 41.5 ccm AgNO<sub>3</sub>-Lösung (T. 0.004250). — Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch): 0.3068 g Sbst. in 10.1 g Benzol:  $\Delta = 0.45^{\circ}$ .

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. Br 68.33, Mol.-Gew. 351. Gef. Br 68.31, Mol.-Gew. 344.3.

Zur Verseifung wurde das Tribromid (21 g) mit Kaliumcarbonat-Lösung (30-proz.) vermischt und mit Rührer auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt. Aber auch nach 366 Stdn. waren nur 15% des gesamten Broms verseift, wie die Titration der wäßrigen Lösung zeigte. Auch nach weiterem 35-stdg. Erwärmen bis auf 80° war die Reaktion nur wenig vorgeschritten. Erst als die Temperatur auf 95—100° gebracht wurde, konnte die Verseifung in einigen Stunden vollendet werden. Allerdings färbte sich bei dieser Temperatur das Gemisch ziemlich dunkel. Die Produkte der Reaktion wurden mit Äther aufgenommen, die wäßrige Lösung auf 170 ccm gebracht und der Brom-Gehalt titrimetrisch bestimmt. Je 1 ccm der Lösung erforderte 13.5 ccm AgNO<sub>3</sub> (T. 0.004244). Es waren also 9.74 g oder 67.88% des gesamten Broms in den Ionen-Zustand übergegangen, d. h. von den vorhandenen 9 Bromatomen etwa 2 verseift.

Die ätherische Lösung, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet, hinterließ beim Abdampfen des Äthers ein Öl, das bei der Destillation in 3 Fraktionen geteilt wurde: I. 80—100° (20—23 mm), II. 100 bis 125° (19 mm), III. 125—130° (19 mm). Die ersten beiden waren unbedeutend, fast alles ging bei 125—130° über. In allen dreien wurde das Brom nach Stepanoff bestimmt.

I. 0.1592 g Sbst.: 11.3 ccm AgNO<sub>3</sub> (T. 0.004244). — II. 0.1112 g Sbst.: 9 ccm AgNO<sub>3</sub> (T. 0.004244). — III. 0.1476 g Sbst.: 13.3 ccm AgNO<sub>3</sub> (T. 0.004244).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>OBr. Ber. Br 38.60. Gef. Br 30.12, 34.35, 38.25.

Allen Eigenschaften nach war die Fraktion III mit dem oben erwähnten Tetramethyl-brom-tetrahydro-furan identisch.

Die wäßrige Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand zuerst mit absol. Alkohol und dann im Soxhlet-Apparat mit Aceton ausgezogen. So wurden sehr kleine Mengen eines brom-freien, krystallinischen Körpers gewonnen, der bei 52—55° schmolz.

#### 2.2.5.5-Tetramethyl-3.4-dibrom-tetrahydro-furan.

Tetramethyl-dihydro-furan wurde mit der berechneten Menge Brom (2 Atome) in Chloroform-Lösung vermischt. Bei Zimmer-Temperatur wird das Gemisch erst etwa nach 24 Stdn. farblos, bei 40—50° dagegen ziemlich schnell; höher darf man nicht erwärmen, da sonst Verharzung eintritt und Bromwasserstoff zu entweichen beginnt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms ging das Produkt bei 100—101° (15 mm) als farbloses Öl über, das beim Abkühlen in Eis krystallinisch erstarrte. Die Substanz ist in Äther, Ligroin, Methylalkohol leicht, in Benzol etwas schwerer löslich. Aus Äthylalkohol unter Zugabe von Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 32—33°.

0.1029 g Sbst. (nach Dennstedt verbrannt): 0.1263 g CO<sub>2</sub>, 0.0493 g H<sub>2</sub>O, 0.0573 g Br. — 0.1422 g Sbst. (nach Stepanoff<sup>10</sup>): 18.6 ccm AgNO<sub>3</sub>-Lösung (T. 0.004244). — Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch): 0.2102 g Sbst. in 10.6 g Benzol:  $\Delta = 0.35^{\circ}$ .

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. C 33.57, H 4.93, Br 55.90, Mol.-Gew. 286.  
Gef. „ 33.48, „ 5.36, „ 55.70, 55.51, „ 289.

Die Probe auf Hydroxylgruppen nach Zerewitinoff verlief negativ.

<sup>10</sup>) Die Analyse mußte mit Kalium in Amylalkohol ausgeführt werden.

## Einwirkung von Brom auf Tetramethyl-butendiol.

14 g Glykol wurden in 70 ccm Äther gelöst und tropfenweise mit 15.5 g Brom (2 Atome) versetzt. So wurden 5 g 2.5-Dimethyl-2.5-dioxy-3.4-dibrom-hexan (Schmp. 98.5—99.5°), d. h. 16.5% d. Th., und ein schweres Öl, das auch im Vakuum nicht destillierbar war, erhalten. Bei der Wasserdampf-Destillation ging in geringer Menge (2.2 g) eine schwere, farblose Flüssigkeit über, die bald zu Krystallen erstarrte und nach dem Schmp. (Mischprobe) und anderen Eigenschaften als das oben beschriebene Tetramethyl-dibrom-tetrahydro-furan erkannt wurde. Der Rückstand war vollständig verharzt.

Der krystallinische Körper (Dibrom-glykol) wurde durch 5-stdg. Erwärmen mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung unter Rühren bei 60° verseift. In der wäßrigen Lösung wurden dann 95% des gesamten Broms titrimetrisch aufgefunden. Die Produkte der Reaktion wurden mit Äther extrahiert und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die wäßrige Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und hierauf noch im Soxhlet-Apparat extrahiert; es wurde aber dabei nichts erhalten. Die ätherische Lösung hinterließ ein wasserhelles Öl (Sdp. 73—74° bei 20 mm, bzw. 172 bis 173° unter gewöhnl. Druck). Ausbeute ca. 66% d. Th. Die Substanz hat einen angenehmen, ester-artigen Geruch, enthält kein Brom und entwickelt beim Vermischen mit Äthyl-magnesiumbromid kein Gas.

I. 0.1455 g Sbst.: 0.3596 g CO<sub>2</sub>, 0.1285 g H<sub>2</sub>O. — 0.1493 g Sbst.: 0.3678 g CO<sub>2</sub>, 0.1343 g H<sub>2</sub>O. — Mol.-Gew. (kryoskopisch): 0.1617 g Sbst. in 12 g Benzol:  $\Delta = 0.50^\circ$ .

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.53, H 9.93, Mol.-Gew. 142. Gef. C 67.44, 67.19, H 9.90, 10.06, Mol.-Gew. 137.2.

$$d_4^{20} = 0.9680, d_4^{25} = 0.9506, n_D^{20} = 1.42632.$$

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Refrakt. 38.09. Gef. Mol.-Refrakt. 38.3.

Das erhaltene Dioxyd wurde mit ein wenig Wasser 1 Stde. auf einem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, das unveränderte Dioxyd mit Äther ausgezogen und der Rückstand im Exsiccator über Schwefelsäure verdampft. So wurden mehr als 1 cm lange und 3—4 mm dicke Prismen erhalten, die bei 153—154° schmolzen, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und unlöslich in Ligroin und Äther waren und somit die Eigenschaften des 2.5-Dimethyl-2.3.4.5-tetraoxy-hexans von Przibytek (l. c.) aufwiesen.

## 2.5-Dimethyl-3.4-dioxy-2.5-dibrom-hexan.

Das Dioxyd lagert sehr leicht Bromwasserstoff an. Am besten bringt man es tropfenweise in eine 15—20-proz. wäßrige Lösung von Bromwasserstoff: jeder Tropfen erzeugt sofort eine Fällung von schneeweißen Krystallen, die nadelförmig sind und sofort zu Boden sinken. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, weniger in Ligroin und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. Schmp. 119—120°.

0.1129 g Sbst.: 0.1319 g CO<sub>2</sub>, 0.0539 g H<sub>2</sub>O. — 0.1803 g Sbst.: 0.2105 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.0983 g Sbst.: 12.2 ccm AgNO<sub>3</sub>-Lösung (T. 0.004244). — Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch): 0.1991 g Sbst. in 7.6 g Benzol:  $\Delta = 0.45^\circ$ .

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 31.58, H 5.31, Br 52.58, Mol.-Gew. 304.

Gef. „ 31.85, 31.83, „ 5.34, 5.39, „ 52.67, „ 297.

0.1777 g Sbst. ergaben mit Äthyl-magnesiumbromid 29 ccm Äthan (15°, 760 mm, über Wasser).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. für 2 Hydroxylgruppen 26.2 ccm, gef. 27.1 ccm.

Das Produkt läßt sich leicht verseifen: 0.2111 g wurden 1 Tag mit 10 ccm Wasser stehen gelassen; dann wurde 1 ccm der wäßrigen Lösung abgenommen. Die titrimetrische Brom-Bestimmung zeigte, daß 57.35% des Broms verseift waren. Das übrige Gemisch wurde nun bis zum Sieden erwärmt: hierbei wurden 98.97% des Produktes verseift.

Leningrad, Laborat. für organ. Chemie d. Pädagog. Hertzen-Institutes, 1. Juli 1929.

### 348. Hermann Leuchs und Fritz Kröhnke: Der Abbau von Brucin und Strychnin-Derivaten zum gleichen Produkt. (Über Strychnos-Alkaloide, LI.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juli 1929.)

Seit längerer Zeit haben wir uns bemüht, die von Hanssen bei dem Nitro-chinon aus Brucin mit Brom durchgeführte Oxydation auch bei Derivaten des Strychnins zu bewirken. Doch versagte eine analoge Reaktion sowohl bei dem Dinitro-strychnin-hydrat, wie bei dem daraus neu hergestellten Diamino-strychnin. Ebenso wenig lieferte die Behandlung des Diamins mit salpetriger Säure einen dem Kakothelin ähnlicheren und leichter durch Brom angreifbaren Körper.

Der alte, gleichfalls von Hanssen gefundene Abbau des Brucins mit Chromsäure<sup>1)</sup> zu einer Säure  $C_{16}H_{18}O_4N_2$  (richtig  $C_{16}H_{20}O_4N_2$ ) ist vor kurzem von H. Wieland und W. Münster<sup>2)</sup> neu ausgearbeitet worden, nachdem andere Chemiker, wie J. Tafel<sup>3)</sup>, die von Hanssen ungenau angegebenen Bedingungen nicht hatten treffen können. Es gelang jenen sogar die Isolierung einer zweiten Säure der Formel  $C_{17}H_{22}O_6N_2$ , die  $C_{16}H_{20}O_4N_2$  begleitete. Allein die gleichen Autoren konnten die analoge Oxydation des Strychnins, bei der Hanssen ebenfalls<sup>4)</sup> die Säure  $C_{16}H_{20}O_4N_2$  erhalten haben will, nicht durchführen. Auch J. Tafel<sup>5)</sup> war dies nicht geglückt.

Um nun die vermutete Verwandtschaft der beiden Alkaloide Brucin und Strychnin sicher nachzuweisen, haben wir unsere Versuche beim Dinitro-strychnin-hydrat und beim Diamino-strychnin auch mit dem zweiten Reagens von Hanssen, mit Chromsäure, ausgeführt. Während der Nitrokörper kaum davon angegriffen wurde, ließ sich so aus dem Diamin in der Tat in 10–12% Ausbeute eine schön krystallisierte Säure  $C_{17}H_{22}O_6N_2 + 5H_2O$  gewinnen, die nach Löslichkeit, Krystallform, Wassergehalt und optischer Drehung mit der zweiten Säure aus Brucin völlig übereinstimmte. Auch die Ausbeute war dort eine ähnliche.

Damit wird der Zusammenhang der beiden Alkaloide für den ein vielfach analoges Verhalten und das gemeinsame Vorkommen sprach, endgültig experimentell festgelegt, während bisher nur ein nicht wiederholbarer Versuch von Hanssen vorgelegen hatte. Brucin ist also sicher das *o*-Dimethoxyl-Derivat des Strychnins. Ob bei der Oxydation des Diamins auch die alte Säure von Hanssen  $C_{16}H_{20}O_4N_2$  entsteht, ist nicht ermittelt worden, weil es für die entscheidende Frage ohne Bedeutung ist.

<sup>1)</sup> B. 17, 2849 [1884], 18, 777 [1885].

<sup>2)</sup> A. 469, 216 [1929].

<sup>3)</sup> A. 304, 36 [1899].

<sup>4)</sup> B. 18, 1917 [1885].

<sup>5)</sup> A. 301, 297 [1898].