

belle IV.

n_{He}^t	n_{β}^t	n_{γ}^t	M_{α}	M_D	$M_{\beta-M_{\alpha}}$	$M_{\gamma-M_{\alpha}}$
1.45881	1.46549	1.47116	26.25	26.39	0.47	0.75
1.59632	1.60912	1.62016	29.63	29.84	0.73	1.17
1.59998	1.61442	1.62711	38.02	38.32	1.04	1.69
1.58009	1.59223	1.60286	35.25	35.49	0.85	1.37
1.45500	1.46171	—	51.67	51.94	0.93	—
1.45871	1.46609	1.47234	28.62	28.78	0.56	0.90
1.44511	1.45357	—	25.01	25.18	0.58	—
1.42005	1.42736	—	29.19	29.37	0.63	—
1.45050	1.45861	—	29.50	29.68	0.64	—
1.48175	1.49080	—	31.85	32.05	0.72	—
1.43766	1.44619	1.45388	31.18	31.40	0.75	1.23

Nitro-essigsäure-äthylester. Sdp.₁₁ 94°. — $d_4^{13.1} = 1.2115$. — $d_4^{20} = 1.204$. — $n_{\alpha} = 1.42436$, $n_{\text{He}} = 1.42692$, $n_{\beta} = 1.43302$, $n_{\gamma} = 1.43817$ bei 13.1°. — $n_{\text{He}}^{20} = 1.4238^{35}$,

	M_{α}	M_D	$M_{\beta-M_{\alpha}}$	$M_{\gamma-M_{\alpha}}$
Ber. für $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}'\text{O}''(\text{NO}_2)$ (133.07) ...	27.72	27.86	0.49	0.79
Gef.	28.05	28.20	0.50	0.79
EM	+0.33	+0.34	+0.01	± 0.00
EΣ	+0.25	+0.26	+2%	$\pm 0\%$

Äthyläther des *aci*-Nitro-essigsäure-äthylesters. Sdp._{3.5} 88°. — $d_4^{16.1} = 1.1680$. — $d_4^{20} = 1.164$. — $n_{\alpha} = 1.45457$, $n_{\text{He}} = 1.45799$, $n_{\beta} = 1.46636$, $n_{\gamma} = 1.47380$ bei 16.1°. — $n_{\text{He}}^{20} = 1.4562^{32}$.

	M_{α}	M_D	$M_{\beta-M_{\alpha}}$	$M_{\gamma-M_{\alpha}}$
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2'\text{O}_2''\text{O}-\text{N}=\text{C}$ (161.10).	38.00	38.22	0.71	1.09
Gef.	37.39	37.64	0.84	1.36
EM	-0.61	-0.58	+0.13	+0.27
EΣ	-0.38	-0.36	+18%	+25%

Marburg, Chemisches Institut.

369. Max Bergmann und Arthur Miekeley: Die Struktur bimolekularer Lactolide.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung, Dresden.]

(Eingegangen am 27. Juli 1929.)

Für die Struktur der bimolekularen Lactolide der einfachsten Oxy-carbonyl-Verbindungen hat sich bisher keine einheitliche, befriedigende Erklärung durchsetzen lassen. Einerseits sind diese Lactolide — Emil Fischer hat dies zuerst für sein Bis-methyl-benzoyl-carbinol¹⁾ festgestellt — im gelösten Zustand bimolekular. Andererseits hat A. Kling²⁾ für das Acetol-methylactolid Dampfdichten bestimmt, die für den monomolekularen Zustand zu sprechen schienen. Kling hat für das gasförmige Acetol-lactolid

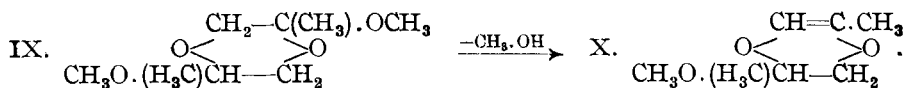
³⁵⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. O. Jordan.

¹⁾ B. 28, 1162 [1895].

²⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 5, 517ff. [1905].

Einen weiteren und besonders überzeugenden Beweis für diese Auffassung der bimolekularen Lactolid-Formen erbrachte uns aber die überraschende Feststellung, daß der durch Dampfdruck-Bestimmungen geführte Nachweis der monomolekularen Formen durch einen grundsätzlichen Irrtum gefälscht ist. Bei der Bewertung der verschiedenen, von uns durchgeführten Dampfdruck-Bestimmungen von dimeren Lactoliden nach dem Verfahren von Bleier-Kohn, bei welchem wenige Milligramm verdampft werden, war für uns maßgebend, daß wir in Parallelversuchen mit größeren Substanzmengen keine nennenswerte Zersetzung der Lactolide feststellen konnten. Die übliche Ausführungsform der Bleier-Kohnschen Methode⁶⁾ empfiehlt, den Boden der Verdampfungsbirne mit Porzellanschrot zu bedecken, um ein Springen des erhitzten Glasgefäßes beim Einwerfen der Substanz zu verhüten. Wir haben meist mit Asbest-Beschickung gearbeitet oder sogar ein Verdampfungsgefäß aus Silber verwendet. Bei allen diesen Ausführungsformen erfolgt aber durch das Porzellan, den Asbest oder die Silberlegierung eine katalytische Zersetzung der untersuchten geringen Lactolid-Mengen, welche ein viel zu geringes Molekulargewicht vortäuscht. Diese Zersetzung bleibt bei Kontrollversuchen, bei welchen größere Lactolid-Mengen in Glasgefäßen längere Zeit auf die Temperatur der Dampfdruck-Bestimmung erhitzt werden, fast völlig aus. Manchmal bleibt sie sogar aus, wenn Asbest zugegen ist. Die Zersetzung ist im Kontrollversuch oft erst dann zu bemerken, wenn man ihn bei höherer Temperatur ausführt als die Dampfdruck-Bestimmung selbst. Dies erklärt, daß bei allen bisherigen Untersuchungen die Zersetzungs-Erscheinungen trotz aller Kontrollmaßnahmen der Feststellung entgehen mußten.

Die von Kling am Acetol-methylactolid unter gewöhnlichem Druck bei 218⁰ vorgenommene Dampfdruck-Bestimmung wird jetzt ebenso hinfällig wie die in unserem Laboratorium bei 140⁰ unter 1.5 mm durchgeführte. Denn gerade bei diesem Lactolid haben wir die Zersetzungs-Erscheinungen präparativ nachweisen und das Zersetzungsprodukt in Substanz fassen können. Treibt man nämlich dieses Lactolid recht langsam (2 g in 1/2 Stde.) durch ein mit Asbest gefülltes, auf 140⁰ erhitztes, langes Glasrohr, so wird ein beträchtlicher Teil des Lactolids unter Abspaltung von Methylalkohol zersetzt, wobei sich primär folgender Vorgang abspielt:

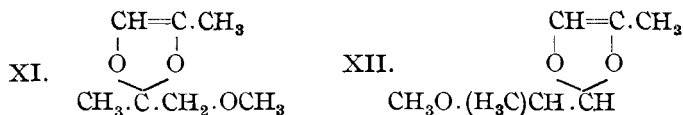


Wir haben das ungesättigte Umwandlungsprodukt⁷⁾ leicht in reinem Zustand als angenehm acetal-artig riechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₆ 60–61⁰ gewinnen können. Jedoch halten wir es für möglich, daß in unserem Präparat nicht das primäre Produkt X, sondern ein Produkt weiterer Umlagerung von einer der Formeln XI oder XII vorliegt. In jedem

⁶⁾ vergl. H. Meyer, Analyse und Konstitutions-Ermittlung organischer Verbindungen, 4. Aufl., 1. Bd., S. 402.

⁷⁾ Für ein aus Benzoin mit methylalkoholischer Salzsäure entstehendes Produkt vom Smp. 187⁰ konnten M. Bergmann und G. Weil die Struktur eines ungesättigten Cycloacetals analog Formel X beweisen.

Fall handelt es sich um einen Abkömmling der Enolform $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})$ des Acetols bzw. Milchsäurealdehyds.



Ganz analog haben wir beim Methyl-lactolid des Oxy-cyclohexanons eine katalytische Abspaltung von Methylalkohol und bei dem Lactol-acetat vom AcetaldoI eine Abspaltung von Essigsäure nachweisen können. Wir beschreiben die Produkte der Abspaltung aber erst später. Die weitere Untersuchung derartiger Acetale von Enol-Formen wird im Hinblick auf die bekannten gegenseitigen Umwandlungen von Aldosen und Ketosen einiges Interesse bieten.

Sorgt man bei der Dampfdichte-Bestimmung der hier besprochenen Lactolide für die Abwesenheit rasch wirkender Zersetzungs-Katalysatoren und arbeitet bei hinreichend tiefer Temperatur, so erhält man für die Lactolide des Glykolaldehyds, Acetols, β -Milchsäurealdehyds, Aldols, Oxy-cyclohexanons Dampfdichten, die für die dimolekulare Formel sprechen. Solche Werte hatten wir beim Glykolaldehyd schon früher in der Nähe des Siedepunktes erhalten. Für die selbständige Existenz der monomolekularen Lactolide der genannten Oxy-carbonyl-Verbindungen hat man also jetzt keine Unterlagen mehr. Eine solche monomolekulare Form (vergl. o., IV) dürfte zwar bei der oben erwähnten Darstellung des Äthylglykolsids als Zwischenprodukt auftreten; aber sie polymerisiert sich offenbar sofort zu der dimolekularen Sechsringsform. Eine besondere Stellung in der Reihe dieser Lactolide nehmen nach wie vor das Methyl-lactolid und das Äthyl-lactolid des Salicylaldehyds ein⁸⁾, die schon in Phenol-Lösung monomolekular sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ehrerbietigst für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Dimolekulares Methyl-lactolid des Acetols.

Molekulargewichts-Bestimmungen wurden im Apparat von Bleier-Kohn bei 140° und bei einer Apparat-Konstante von 973 ausgeführt.

I. In der Glasbirne ohne Zugabe von Porzellan, Asbest oder Glaswolle. 1.860 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 11 mm Paraffinöl nach 5 Min.; der Druck blieb längere Zeit konstant. Gef. $M = 164$ statt 176 für die dimolekulare Form $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$. — II. In der Glasbirne mit Asbest-Einlage am Boden. 1.950 mg Sbst., Anfangsdruck 2.5 mm, Druckzuwachs 27.4 mm Paraffinöl nach 3 Min. entspr. $M = 69$. Der Druck stieg weiterhin nur sehr langsam an. — III. In der Glasbirne mit Porzellan-Perlen. 1.850 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 20.0 mm Paraffinöl nach 4 Min. entspr. $M = 90$. Der Druck nimmt weiterhin noch zu. — IV. In der Silberbirne. 1.870 mg Sbst. Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 22 mm Paraffinöl nach 5 Min. entspr. $M = 83$. Auch hier stieg der Druck weiterhin nur sehr langsam an.

⁸⁾ M. Bergmann und Ernst v. Lippmann, A. 452, 135 [1927]. Ferner hat F. Ebel, Helv. chim. Acta 12, 3 [1929], ein monomolekulares Phenyl-lactolid des Cyclohexanolons beschrieben.

Daß bei den Bestimmungen II bis IV Zersetzungs-Erscheinungen mit-sprechen müssen, beweist der präparative Versuch, bei welchem 4 g Methyl-lactolid im Laufe von 1 Stde. bei 3 mm Druck durch ein elektrisch auf 140° geheiztes, 1 m lang mit Asbest beschicktes Verbrennungsrohr aus Jenaer Glas geschickt wurden. Am Ende des Rohres hatten sich dabei 2 g unverändertes Lactolid in reinem, krystallisiertem Zustand abgeschieden, während sich in einer auf -15° gekühlten Vorlage beträchtliche Mengen einer dünnflüssigen, farblosen, acetal-artig riechenden Flüssigkeit angesammelt hatten. Als das unveränderte Lactolid nochmals durch den Apparat getrieben wurde, betrug die Menge des in der Vorlage gesammelten Produktes 2 g. Es war schon ziemlich einheitlich und ging in der Hauptmenge unter 15 mm bei 61° über.

Zur Analyse wurde noch 2-mal destilliert.

0.1035 g Sbst.: 0.2205 g CO₂, 0.0798 g H₂O.

C₇H₁₂O₃ (144.1). Ber. C 58.29, H 8.40. Gef. C 58.10, H 8.63.

Die Verbindung ist schwerlöslich in Wasser. $n_D^{20} = 1.4400$. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht und ist stark ungesättigt. Sie addiert Brom äußerst lebhaft unter nachträglicher Abspaltung von Bromwasserstoff. Von n_{10} -Salzsäure wird sie schon in der Kälte rasch gespalten, und das Hydrolysat reduziert dann erwartungsgemäß Fehlingsche Lösung.

Äthyl-glykolosid.

Darstellung nach H. O. L. Fischer und C. Taube⁹⁾ aus Glykolaldehyd-lactolacetat über das Lactolbromid (Brom-glykolaldehyd). Indem wir letzteres nicht in reinem Zustand isolierten, sondern es sofort als Rohprodukt verarbeiteten, konnten wir die Ausbeute aus 10 g Lactol-acetat auf 5.7 g Glykolosid steigern, entspr. 65% d. Th.

Molekulargewichts-Bestimmungen im Apparat von Bleier-Kohn bei 183° und einer Apparat-Konstante von 1060:

I. In der Glasbirne ohne Einlage. 3.170 mg Sbst., 12 mm Anfangsdruck, Druck-zuwachs 17.8 mm Paraffinöl, konstant während weiterer 5 Min. Gef. M = 189, statt 176 für C₈H₁₆O₄. Eine zweite Bestimmung mit 4.565 mg und 12 mm Anfangsdruck gab einen Druckzuwachs von 26.5 mm. Gef. M = 183. — II. In der Glasbirne mit Asbest-Einlage. Schon bei den früheren analogen Versuchen¹⁰⁾, bei welchen, ohne daß es speziell angegeben wurde, mit Asbest gearbeitet war, bemerkten Bergmann und Ludewig ausdrücklich, daß die Druck-Einstellung regelmäßig ziemlich langsam erfolgt. Die Erscheinung wurde aber damals als Dissoziation gedeutet. 3.000 mg Sbst., 12 mm Anfangsdruck:

nach 1 Min. Druckzuwachs 18 mm	nach 7 Min. Druckzuwachs 27.0 mm
nach 2 Min. Druckzuwachs 21.4 mm	nach 9 Min. Druckzuwachs 27.8 mm
nach 4 Min. Druckzuwachs 25.0 mm	nach 20 Min. Druckzuwachs 31.0 mm
nach 5 Min. Druckzuwachs 25.7 mm	nach 46 Min. Druckzuwachs 33.9 mm

Der letzte Wert würde einem Molekulargewicht von 94 entsprechen. Es würde nahe liegen, hier an eine reversible Dissoziation assoziierter Moleküle zu denken, umsomehr, als bei einem Versuch, 5 g Glykolosid im Laufe einer Stunde durch ein mit Asbest gefülltes Rohr von 180—185° zu treiben, 4.5 g reines Glykolosid zurückerhalten wurden. Aber der Vergleich der Bestimmung II mit dem unter I mitgeteilten zeigt doch, daß es sich hier nicht lediglich um eine Temperatur-Dissoziation handeln kann, sondern um eine Asbest-Katalyse.

⁹⁾ B. 60, 1704 [1927].

¹⁰⁾ A. 436, 183 [1924].

Glykolaldehyd-lactolacetat¹¹⁾.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Bleier-Kohn mit 4.813 mg bei 230° und einer Apparat-Konstante von 1177.

Anfangsdruck 11 mm, Druckzuwachs 27.3 mm Paraffinöl nach 8 Min. Der Wert blieb noch einige Minuten konstant. Gef. $M = 207$ statt 204 für $C_8H_{12}O_6$.

Es handelt sich also auch im Dampfzustand um ein dimeres Lactolacetat.

 β -Milchsäurealdehyd-lactolacetat¹²⁾.

Molekulargewichts-Bestimmungen nach Bleier-Kohn bei 183° und einer Apparat-Konstante von 1060.

I. In der Glasbirne ohne Einlage. 2.163 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 10.8 mm nach 2 Min., 11.1 nach 6 Min. Letzteres entspricht $M = 207$, statt 232 für $C_{10}H_{16}O_6$. — 2.160 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 11.2 mm nach 5 Min. Gef. $M = 204$. — II. In der Glasbirne mit einer Einlage von Glaswolle. 2.230 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 12.3 mm nach 2 Min., 13.7 nach 5 Min. und 16.0 nach 32 Min. Es findet offenbar unter dem Einfluß der großen Oberfläche der Glaswolle eine langsame Zersetzung statt; denn die beiden letzten Werte würden Molekulargewichten von 173 und 148 entsprechen. Noch stärker ist die Zersetzung unter dem Einfluß von Asbest, wie der folgende Versuch zeigt. — III. In der Glasbirne mit Asbest-Einlage. 2.283 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 36.5 mm. Das würde einem $M = 66.3$ entsprechen. — 2.145 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 32.0 mm entspr. $M = 71$.

Acetaldol-lactolacetat.

I. Molekulargewichts-Bestimmungen nach Bleier-Kohn in der Glasbirne ohne Einlage. Temperatur 183°, Apparat-Konstante 1060.

2.200 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 9.6 mm Paraffinöl nach 2 Min., längere Zeit konstant bleibend. $M = 243$ statt 260 für $C_{12}H_{20}O_6$. — 2.640 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 10.8 mm nach 4 Min., längere Zeit konstant bleibend. Gef. $M = 259$. — II. In der Glasbirne unter denselben Bedingungen, aber bei der höheren Temperatur von 230°. Konstante 1177. 2.320 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 13.6 mm nach 3 Min., 20.0 mm nach 14 Min. und 25.8 mm nach 26 Min. Es findet also infolge der höheren Temperatur eine fortschreitende Zersetzung statt. — III. In der Glasbirne bei 183°, aber mit Asbest-Einlage. Apparat-Konstante 1060. 2.870 mg Sbst., Anfangsdruck 2 mm, Druckzuwachs 31.0 mm nach 1 Min., 40.4 mm nach 6 Min. Letzteres würde $M = 75$ entsprechen, während sich für das dimere Lactolacetat 260 berechnet. Offenbar bewirkt der Asbest eine rasche, tiefgreifende Zersetzung.

Dementsprechend zeigt die präparative Destillation des Aldol-acetats im Asbestrohr bei 183° unter 4 mm eine ziemlich erhebliche Zersetzung unter Bildung brom-verbrauchender Stoffe. Bei 200° macht der zersetzte Teil sogar etwa die Hälfte des angewandten Acetats aus.

Methyl-lactolid des Cyclohexanol-(2)-ons-(1).

Molekulargewichts-Bestimmungen nach Bleier-Kohn bei 183° und einer Apparat-Konstante von 1060.

I. In der Glasbirne ohne Einlage. 4.030 mg Sbst., Anfangsdruck 6 mm, Druckzuwachs 18.1 mm nach 4 Min. Gef. $M = 236$ statt 256 für $C_{14}H_{24}O_4$. Der Druck blieb weiterhin nahezu konstant, immerhin war deutlich eine dauernde langsame Zunahme

¹¹⁾ Hermann O. L. Fischer und C. Taube, B. 60, 1704 [1927].

¹²⁾ B. 62, 1467 [1929].

als Zeichen ganz geringer Zersetzung zu bemerken. — II. In der Glasbirne mit Asbest-Einlage. 3.800 mg Sbst., Anfangsdruck 6 mm, Druckzuwachs 39.0 mm nach 4 Min. Der Druck blieb weitere 10 Min. nahezu konstant. Gef. $M = 103$.

Wenn bei diesem Versuch auch ein großer Teil des Lactolids unverändert zurückgewonnen werden konnte, so ist doch während der Bestimmung teilweise Zersetzung eingetreten. Denn bei einem im größeren Maßstabe durchgeführten präparativen Versuch, bei welchem 4 g im Laufe von 1 Stde. durch ein auf 185° geheiztes langes Rohr mit Asbest getrieben wurden, war etwa 1 g unter Bildung einer ungesättigten Verbindung gespalten. Nach der Analyse entsprach sie der Formel $C_{13}H_{20}O_3$.

Berichtigung: In unserer letzten Mitteilung B. 62, 1467 ff. [1929] sind für eine Reihe von Acetalen die Dampfdichte-Bestimmungen falsch ausgewertet, weil infolge eines Fehlers bei der Ablesung des Differential-Manometers durchweg nur die Hälfte der tatsächlich aufgetretenen Druck-Erhöhungen registriert wurde. Es ist dort einzusetzen:

S. 1470: 2- $[\beta$ -Acetoxy-äthyl]-1.3-dioxan. Druck-Erhöhung 32.0 (30.0) mm. Gef. $M = 146, 165$.

S. 1471: 2- $[\beta$ -Oxy-äthyl]-1.3-dioxan. Druck-Erhöhung 32 mm. $M = 125.5$.

S. 1472: 2- $[\beta$ -Methoxy-äthyl]-1.3-dioxan. Druck-Erhöhung 25.6 mm. $M = 156.5$.

S. 1473: 2- $[\beta$ -Chlor-äthyl]-1.3-dioxan. Druck-Erhöhung 21.8 mm. $M = 164.5$.

S. 1473: 2- $[\beta$ -Acetoxy-*n*-propyl]-4-methyl-1.3-dioxan. Druck-Erhöhung 25.6 mm. $M = 211.5$. Wir haben aber diese Bestimmung, da sie mit größeren Substanzmengen (5.11 mg unter 0.2 mm Anfangsdruck) ausgeführt ist, nochmals wiederholt: 3.705 mg gaben bei einem Anfangsdruck von 12 mm und bei 183° eine Druck-Erhöhung von 20.5 mm Paraffinöl. Apparat-Konstante 1060. Gef. $M = 192$ statt 202 für $C_{16}H_{18}O_4$.

Die Verbindungen haben also alle das nach ihren Strukturformeln zu erwartende Molekulargewicht.

370. Hermann Leuchs und Alfred Hoffmann: Reduktion und Oxydation der C_{17} -Alkaloide aus Brucin. (Über Strychnos-Alkaloide, LII.)

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

(Eingegangen am 6. August 1929.)

Die Erkenntnis, daß in dem zweiten Produkt der Brom-Oxydation des Kakothelins $C_{17}H_{20}O_3N_2Br_2^1$) und in seinen Derivaten carboxyl-freie Körper²⁾, richtige Alkaloide vorliegen, hat für ihre Isolierung zu den entsprechenden Verfahren geführt. Die Dibrombase kann ihrer ammoniakalisch gemachten Lösung durch Chloroform glatt entzogen werden und dann als reines Hydrobromid oder dessen Schwefligsäure-Verbindung abgeschieden werden. Nur ist etwas Vorsicht nötig, denn das freie Alkaloid ist in der Hitze nicht unveränderlich. Wird es mit Wasser erwärmt, so verschwindet die alkalische Reaktion, und die Lösung enthält Brom-Ionen. Schon früher wurde daraus mit *n*-HBr das ursprüngliche Salz z. T. zurückgewonnen. Es wurde nun festgestellt, daß ein Molekül fällbare Säure entsteht, und daß auch ohne

¹⁾ H. Leuchs und Mitarbeiter, B. 55, 2403 [1922].

²⁾ vergl. die Mitteil. I, auf S. 1929 ff. dieses Heftes