

Die von dem Ester befreite, soda-alkalische Lösung wird angesäuert und ausgeäthert. Das in Äther übergegangene saure Spaltstück bildet nach dem Umlösen aus verd. Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 213° und zeigt alle Eigenschaften der Rhizoninsäure. Da die letztere⁵⁾ je nach der Art des Erhitzens verschiedene Schmelzpunkte aufweist, so haben wir unsere Säure in den Methylester übergeführt, der den richtigen Schmelzpunkt des Rhizoninsäure-methylesters (95°) zeigte.

Trimethyläther-norbarbatinsäure-methylester.

Man löst Nor-barbatinsäure-methylester in methanol-haltigem Aceton, fügt Diazo-methan hinzu und läßt so lange stehen, bis die Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. Dies nahm etwa 3 Wochen in Anspruch; in dieser Zeit mußte etwa 20-mal neues Diazo-methan hinzugegeben werden. Das in dieser Weise vollständig methylierte Produkt bildete weiße Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 107° , und eine Mischprobe mit dem Monomethyläther-diffractasäure-methylester⁶⁾ zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

187. Lennart Smith und Johan Laudon: Über das β -Monobromhydrin des Glycerins.

(Eingegangen am 9. Mai 1933.)

In der Literatur findet sich mehrfach die Angabe, Glycerin- β -monobromhydrin, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{Br})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$, sei in reinem Zustande dargestellt worden: So haben A. Wohl und C. Neuberg¹⁾ ein krystallisiertes „ β -Monobromhydrin“ vom Schmp. $227-230^{\circ}$ durch Einwirkung von unterbromiger Säure auf Allylalkohol erhalten; J. Read und E. Hurst²⁾ isolierten bei der Reaktion zwischen Brom und Allylalkohol in wäßriger Lösung chemisch reines „ β -Monobromhydrin“ als eine farblose, viscose Flüssigkeit; schließlich berichtet J. Böeseken³⁾, daß β -Monobromhydrin leicht mit Aceton eine Kondensationsverbindung bildet, ohne anzugeben, wie er diese Verbindung dargestellt hat. In keinem dieser Fälle findet man jedoch Beweise für die aufgestellten Behauptungen, und in der Tat sind ja auch solche Beweise nicht leicht zu erbringen. Da wir es für sicher hielten, daß die Verbindung noch nicht rein dargestellt worden ist, haben wir uns um ihre Gewinnung in reiner Form bemüht.

Wir haben für die Darstellung dieselbe mühsame, aber bis jetzt für uns durch keine andere ersetzbare Methode benutzt, die der eine von uns⁴⁾ für das β -Monochlorhydrin herangezogen hat. Unter der wahrscheinlichen Annahme, daß α -Monobromhydrin sehr viel schneller als β -Monobromhydrin mit Aceton reagiert, haben wir ein Gemisch dieser Bromhydrine hergestellt, dann durch wiederholte Kondensation mit Aceton und nachfolgendes Abdestillieren des Kondensationsproduktes das α -Bromhydrin entfernt. Die allmähliche Veränderung in der Zusammensetzung der Destillations-Rückstände, sowie die Reinheit des Endproduktes haben wir durch kinetische Analysen⁴⁾ kontrolliert.

⁵⁾ Helv. chim. Acta **11**, 865.

⁶⁾ B. **65**, 177 [1932].

¹⁾ B. **32**, 3490 [1899].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 989 [1922].

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 931 [1929].

⁴⁾ Lennart Smith u. J. Lindberg, B. **64**, 505 [1931].

Das Bromhydrin-Gemisch wurde bereitet durch Addition von Brom an Allylkohol in wäßriger Lösung etwa in der folgenden Weise: Bromdampf wurde in 750 ccm eisgekühltes Wasser eingeleitet, zu welchem in kleinen Portionen Allylkohol zugesetzt wurde (2 Mole insgesamt), sobald die rote Farbe der Lösung verschwand (Brom-Bedarf etwa 260 g). Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung 2-mal mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Äther extrahiert, um gelöstes Dibromhydrin größtenteils zu entfernen, wobei allerdings auch etwas Monobromhydrin vom Äther gelöst wird. Durch fraktionierte Destillation der Wasser-Lösung im Vakuum gewinnt man leicht das analysenreine Produkt in einer Menge von etwa 70 g (durch abwechselnde Behandlung mit Wasser und Äther und darauffolgende Destillation, wie oben beschrieben, kann man mehr Monobromhydrin erzielen; es lohnt aber kaum die Mühe, da die fraktionierte Destillation sehr zeitraubend ist). In dieser Weise wurden etwa 1000 g Monobromhydrin-Gemisch mit einem Gehalt von etwa 65 % α - und 35 % β -Monobromhydrin⁵⁾ hergestellt.

Das Gemisch wurde zuerst mit 1 % Bromwasserstoff enthaltendem Aceton kondensiert in Portionen von etwa 100 g (350 ccm Aceton; 17-stdg. Schütteln bei Zimmer-Temperatur; Neutralisieren mit Blei- und Kaliumcarbonat). Der von Aceton und Aceton-Kondensationsprodukten befreite Rückstand wurde bei 5 mm unter Zuhilfenahme eines Tropfenfängers destilliert. Die kinetische Analyse zeigte einen Gehalt von 36 % α - und 64 % β -Monobromhydrin. Die Kondensation mit Aceton-Bromwasserstoff wurde dann nochmals wiederholt. Um den hierbei erhaltenen, nicht-kondensierten Rückstand völlig zu reinigen, war es nötig, ihn im 3-fachen Volumen Wasser aufzulösen und diese Lösung 1-mal mit dem gleichen Volumen Äther zu extrahieren. Nach Abdestillieren des Wassers zeigte das Bromhydrin einen Gehalt von 76 % β -Verbindung. Um rascher zum Ziele zu kommen, haben wir dann zum dritten Male mit Phosphorpentoxyd kondensiert unter etwa denselben Bedingungen, die Smith und Lindberg⁴⁾ für die Chlorhydrine angegeben haben (50 g Bromhydrin, 225 ccm Aceton, 17 g Phosphorsäureanhydrid mit Sand gemischt; Zeit für das Zusetzen des Anhydrides 40 Min., Temperatur etwa 2–5°; Neutralisieren mit Kaliumcarbonat). Von der ursprünglichen Bromhydrin-Menge blieben nach dieser Kondensation nur 18.0 g nicht-kondensiert zurück.

0.1889 g Sbst.: 0.1616 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.3172 g Sbst. (im Vak. destilliert), nach Hydrolyse: 20.15 ccm 0.1014-n. AgNO₃-Lösung.

C₃H₅O₂Br. Ber. C 23.23, H 4.56, Br 51.57. Gef. C 23.33, H 4.69, Br 51.48.

Sdp.₄ 106°, Mol.-Refrakt.: $n_D^{18} = 1.5228$; $d_4^{18} = 1.7709$; M.-R. ber. 26.87, gef. 26.73.

Die kinetische Prüfung wurde mit Soda-Bicarbonat-Puffer bei 18.0° vorgenommen und die Zersetzung durch Brom-Ion-Bestimmung verfolgt: Soda-Konzentrat. (c₁) = Bicarbonat-Konzentrat. (c₂) = 0.09091; Bromhydrin-Konzentrat. (a) = 0.01516; % = prozentische Zersetzung des Bromhydrins; die Konstante (k) ist berechnet aus der Formel für die bimolekulare Reaktion in diesem Falle:

$$K \cdot t = \frac{c_1 + c_2}{c_1 - a} \ln \frac{c_1 - x}{c_1} - \frac{c_2 + a}{c_1 - a} \ln \frac{a - x}{x}$$

%	21.2,	38.1,	44.4,	56.7,	66.5,	67.2,	71.2.
k	8.31,	6.44,	6.27,	6.55,	6.22,	5.18,	5.19.

⁵⁾ Betreffs der experimentellen Begründung dieser und anderer Angaben verweisen wir auf eine später erscheinende ausführlichere Mitteilung, welche auch die gesamte Chemie der Bromhydrine behandeln wird.

Die Konstanten nehmen im Laufe der Reaktion ein wenig ab. Hat dieser Umstand seinen Grund darin, daß die Substanz mit der isomeren Verbindung verunreinigt ist? Diese (die α -Verbindung) hat unter denselben Bedingungen die Zersetzungs-Konstante $k =$ (etwa) 90. Nach einfacher Mischungs-Rechnung muß folglich eine Mischung von α - und β -Monobromhydrin mit 2% „ α “ eine Initialkonstante von etwa 8, mit 5% „ α “ von etwa 10 haben usw., wenn für die reine β -Verbindung die Konstante 6 ist. Aus den vorliegenden Daten ist es nicht leicht, ein bestimmtes Urteil über den Reinheitsgrad zu fällen, denn, so weit wir gesehen haben, geben auch isomerenfreie Bromhydrine mit Puffer-Gemischen keine untadlichen Konstanten, sondern schwach abnehmende.

Unabhängig von der obigen Tabelle erhält man eine Vorstellung von der möglichen Menge des beigemischten α -Isomeren aus den beiden Tatsachen, daß 56.1 g in Bezug auf das β -Isomere 76-proz. Gemisch für die Darstellung der „reinen“ β -Isomeren gedient hatten, und daß die erhaltene End-Rohsubstanz 18.0 g wog. Aus unseren Kondensationen können wir berechnen, daß mit Phosphorpentoxyd unter den angegebenen Bedingungen die Kondensations-Geschwindigkeit der α -Verbindung sich zu derjenigen der β -Verbindung wie 4:1 verhält. Daraus und aus den soeben angegebenen Ziffern resultiert Smith und Lindberg (siehe loc. cit.), daß die oben untersuchte Verbindung noch 2% α -Verbindung enthält. Indessen ist die Einwirkung dieser Verunreinigung auf die mitgeteilten physikalischen Eigenschaften nur von der Größe der Versuchsfehler.

188. H. Raudnitz und J. Peschel: Abbau von Perhydro-norbixin zum Perhydro-crocetin.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität, Prag.]
(Eingegangen am 23. Mai 1933.)

Die Konstitution des Bixins und Crocetins, die durch Total-synthese des Perhydro-norbixins¹⁾ und des Perhydro-crocetins²⁾ bewiesen werden konnte, hat eine Bestätigung im Aufbau³⁾ des Perhydro-norbixins aus natürlichem Perhydro-crocetin gefunden. Auch der Abbau von natürlichem Perhydro-norbixin zum Perhydro-crocetin ist als weiterer Beweis der symmetrischen Bixin- und Crocetin-Formeln anzusehen.

Der Abbau des natürlichen Perhydro-norbixins zum Perhydro-crocetin ist auf folgendem Wege gelungen: Die aus natürlichem Perhydro-norbixin (I) dargestellte 3.7.12.16-Tetramethyl-octadecan-1.18-disäure (II) wurde nach einer früher angegebenen Methode¹⁾ bereitet. Durch Bromieren verwandelten wir diese Säure in die α, α' -Dibrom-dicarbonsäure, deren Bromatome gegen Hydroxyl ausgetauscht wurden. Hierauf wurde der α, α' -Dioxy-dicarbonsäure-ester mit Methyl-magnesiumsalz in das Diglykol (III) übergeführt und dieses mit Bleitetraacetat oxydiert. Der dem Perhydro-crocetin entsprechende Dialdehyd (IV), das 2.6.11.15-Tetra-

¹⁾ P. Karrer, F. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll u. T. Takahashi, *Helv. chim. Acta* **15** 1399 [1932].

²⁾ P. Karrer, F. Benz u. M. Stoll, *Helv. chim. Acta* **16**, 297 [1933].

³⁾ P. Karrer u. F. Benz, *Helv. chim. Acta* **16**, 337 [1933].