

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-

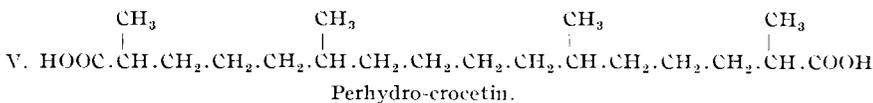
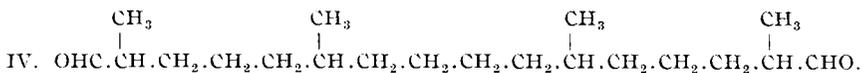
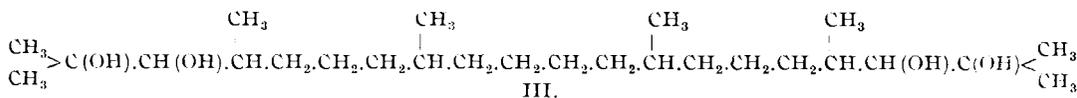
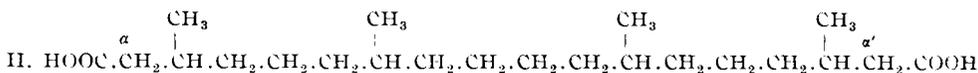
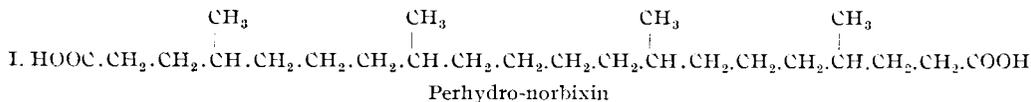
¹⁾ P. Karrer, F. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll u. T. Takahashi, *Helv. chim. Acta* **15** 1399 [1932].

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].

methyl-hexadecan-1.16-dial, wurde zwecks weiterer Identifizierung zur Dicarbonsäure oxydiert. Das gebildete Perhydro-crocetin (V) wurde im Rohzustand über das Chlorid in das kristallisierte Diamid verwandelt und erwies sich nach Schmelzpunkt (130—131°), Misch-Probe und Analyse mit aus Perhydro-crocetin dargestelltem Diamid identisch.

Wir möchten nicht versäumen, Hrn. Prof. Karrer (Zürich) für die uns gegebene Anregung auch an dieser Stelle bestens zu danken.



Beschreibung der Versuche.

Abbau von Perhydro-norbixin (I) zum Perhydro-crocetin (V): Die aus 35 g Perhydro-norbixin dargestellte 3.7.12.16-Tetramethyl-octadecan-1.18-disäure (II) wurde nach einer früher⁴⁾ angegebenen Methode bereitet. 11 g der Säure wurden dann mit 0.62 g rotem Phosphor innig vermischt und tropfenweise mit 5.6 ccm wasser-freiem, gereinigtem Brom versetzt. Da ständig Brom entwich, wurde nach Verbrauch der theoretischen Menge weiteres Brom in geringem Überschuß zugefügt, bis die Bromwasserstoff-Entwicklung nahezu aufgehört hatte. Dieser Zeitpunkt war nach 12-stdgem. Erhitzen auf dem Wasserbade erreicht. Hierauf wurde das α, α' -Dibrom-dicarbonsäure-dibromid 19 Stdn. mit Wasser unter Rückfluß gekocht, wobei von Zeit zu Zeit das Wasser erneuert wurde. Die hochviscose Substanz wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung filtriert, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde das dunkle Öl über Phosphor-pentoxid bei 100° getrocknet. Die Halogen-Bestimmung ergab 32% Br statt 30% für $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Br}_2$. Auf weitere Reinigung wurde wegen der verhältnismäßig geringen Ausbeute von 12 g verzichtet.

⁴⁾ Helv. chim. Acta **15**, 1409—1411 [1932].

Der Ersatz der Bromatome durch Hydroxylgruppen in der α, α' -Dibromdicarbonsäure geschah durch 14-stdges. Kochen mit einer wäßrigen Lösung von 5,1 g KOH unter Rückfluß. Da nach dieser Zeit die Verbindung noch nicht bromfrei war (4% Br), wurde noch 4 Stdn. in schwach alkalischer Lösung verkocht, hernach mit Phosphorsäure angesäuert, ausgeäthert, die ätherische Lösung gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren blieb die bromfreie 2.17-Dioxy-3.7.12.16-tetramethyloctadecan-1.18-disäure als stark viscosc Flüssigkeit zurück und wurde wieder über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 9 g. Die neuerdings in Äther aufgenommene Oxy-säure wurde mittels Diazo-methan verestert. Der vom Lösungsmittel befreite und getrocknete Ester ging im Hochvakuum unter 0.009 mm Druck bei 190° als nahezu farbloses Öl über. Ausbeute 6.2 g.

5.572 mg Sbst.: 13.659 mg CO₂, 5.187 mg H₂O.

C₂₄H₄₆O₆. Ber. C 66.92, H 10.77. Gef. C 66.86, H 10.42.

Dieser Ester wurde in eine Methyl-magnesiumjodid-Lösung aus 34 g Methyljodid und 6.3 g Magnesium eintropfen gelassen. Nach dem Abklingen der anfangs heftigen Reaktion wurde noch 1 Stde. auf 50° erwärmt. Durch Zugabe von Eis und verd. Salzsäure wurde das Reaktionsprodukt zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen blieben 5.5 g Diglykol (III) zurück, die so für die weiteren Umsetzungen verwendet wurden. Zwecks Abbaues wurden die 5.5 g in 150 ccn absolut trockenem Benzol gelöst und mit 11.4 g Bleitetraacetat⁵⁾ portionsweise unter ständigem Rühren versetzt. Unter häufigem Umschütteln wurde die Flüssigkeit noch 1 Stde. auf 45° erwärmt. Die Benzol-Lösung wurde auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens im Vakuum eingeeengt, im Destillat das gebildete Aceton mit Jod als Jodoform bestimmt, mit Äther versetzt, durch Filtration von Bleiacetat befreit, mit Wasser wiederholt gewaschen und schließlich getrocknet. Der Äther-Rückstand — ein viscoses, intensiv riechendes, schwach gelbliches Öl — rötete fuchsin-schweflige Säure stark und gab auch mit 1.4-Dioxy-naphthalin⁶⁾ die für Aldehyde typische Reaktion. Infolge der geringen Ausbeute mußte auf eine Reinigung des Dialdehydes verzichtet werden, doch liegt nach seiner Eigenschaft zu schließen der um 4 C-Atome ärmere, vom Perhydro-nobixin sich ableitende 2.6.11.15-Tetramethyl-hexadecan-1.16-dial vor.

Zwecks weiterer Identifizierung wurden 2 g des Dialdehyds mit 2.6 g Chromsäure in Eisessig zur Dicarbonsäure (IV) oxydiert, worauf das saure Produkt in bekannter Weise isoliert wurde. Es war ein hellgelbes Öl, das infolge der geringen Menge nicht mehr destilliert, sondern gleich zur Darstellung des festen Diamids verwendet wurde. Dieses wurde über das mit Thionylchlorid hergestellte Säurechlorid mittels stark gekühlten Ammoniakts bereitet. Durch Krystallisation aus Essigester konnte das Diamid in Krystallen vom Schmp. 130—131° erhalten werden, die in Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus Perhydro-crocetin gewonnenen Diamid vollständig übereinstimmen.

4.406 mg Sbst.: 11.430 mg CO₂, 4.70 mg H₂O.

C₂₀H₄₀O₂N₂. Ber. C 70.53, H 11.85. Gef. C 70.75, H 11.94.

⁵⁾ Criegee, B. **64**, 260 [1931]. ⁶⁾ H. Raudnitz u. G. Puluß, B. **64**, 2214 [1931].