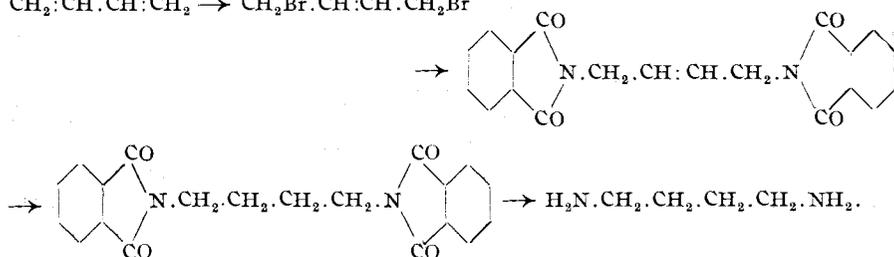
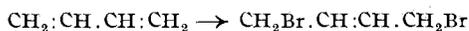


117. Wolfgang Langenbeck, Werner Woltersdorf und Hermann Blachnitzky: Die Darstellung des Putrescins aus Butadien.

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

(Eingegangen am 4. März 1939.)

Für Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, benötigten wir größere Mengen Putrescin. Obgleich diese Verbindung aus Adipinsäure verhältnismäßig leicht zugänglich ist¹⁾, schien es doch nicht aussichtslos, die Darstellung aus Butadien zu versuchen, das heute in beliebigen Mengen erhältlich ist. Bekanntlich vereinigt sich Butadien mit 1 Mol. Brom zum 1,4-Dibrom-buten-(2)²⁾. Das Dibromid erhitzen wir mit 2 Mol. Phthalimid-kalium und bekamen 1,4-Di-phthalimido-buten-(2). Katalytische Hydrierung führte zum 1,4-Diphthalimido-butan und Verseifung mit Salzsäure zum Putrescin-chlorhydrat:



Es ist also tatsächlich möglich, in wenigen Stufen vom Butadien zum Putrescin zu gelangen.

Bemerkenswert sind Beobachtungen, die wir bei der Darstellung des 1,4-Dibrom-buten-(2) machten. Von der Verbindung ist eine kristalline und eine flüssige Form bekannt³⁾. Beim Stehenlassen lagert sich das flüssige Isomere in das kristalline um. Wir fanden nun, daß die Krystalle zuerst an der Seite des Gefäßes erschienen, die dem Licht zugewandt war, und vermuteten deshalb, daß es sich um eine Photoreaktion handeln müsse. In der Tat hielt sich das flüssige Isomere im Dunkeln ohne merkliche Veränderung mehrere Monate, während sich im unmittelbaren Sonnenlicht schon nach kurzer Zeit Krystalle ausschieden. In weniger als 30 Min. war die Umlagerung praktisch beendet. Als wir das Dibromid bei völligem Ausschluß von Licht darstellten, erhielten wir ganz überwiegend das flüssige Isomere.

Ob die flüssige Form 1,2-Dibrom-buten-(3) oder das Stereoisomere des 1,4-Dibrom-buten-(2) oder ein Gemisch beider ist, haben wir nicht untersucht. Die Frage, welches Dibromid primär entsteht, ist nach den Angaben des Schrifttums immer noch nicht endgültig geklärt⁴⁾. Die hier mitgeteilte Beobachtung über den Einfluß des Lichtes auf die Isomerisierung dürfte aber eine abschließende Untersuchung sehr erleichtern.

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 232072 (Fritz Hofmann u. Mitarbb.); Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. X, 106 [1913].

²⁾ J. Thiele, A. **308**, 339 [1899].

³⁾ G. Griner, Comt. rend. Acad. Sciences **116**, 723 [1893]; **117**, 553 [1893].

⁴⁾ Eine Arbeit von J. Thiele aus dem Jahre 1902, die dieses Problem behandelt, ist nicht veröffentlicht worden; vergl. F. Straus, Nachruf auf J. Thiele, B. **60** (A), 95, 116, 129 [1927]. W. Hüchel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie Bd. 1, 2. Aufl. S. 338 [1934]; vergl. auch J. v. Braun und G. Lemke, B. **55**, 3542 [1922].

Beschreibung der Versuche.

2 g 1,4-Dibrom-buten-(2) (Schmp. 51—52°) wurden in 50 ccm Methanol gelöst und mit 4 g Phthalimid-kalium 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 2 g 1,4-Diphthalimido-buten-(2). Aus Eisessig fast farblose Nadeln oder Prismen, Schmp. 226—227° (unkorr.).

4.161 mg Sbst.: 0.296 ccm N₂ (20°, 750 mm).

C₂₀H₁₄O₄N₂. Ber. N 8.10. Gef. N 8.18.

Die Verbindung nahm bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig sehr schnell 1 Mol. Wasserstoff auf. Aus der heiß filtrierten Lösung wurde 1,4-Di-phthalimido-butan in Form farbloser Prismen vom Schmp. 219° (unkorr.) erhalten.

3.353 mg Sbst.: 0.237 ccm N₂ (19°, 753 mm).

C₂₀H₁₆O₄N₂. Ber. N 8.05. Gef. N 8.19.

Dieselbe Verbindung entstand auch beim Erhitzen von Putrescin aus Adipinsäure-diamid mit Phthalsäure-anhydrid.

1 g 1,4-Diphthalimido-butan wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure im Einschmelzrohr 3 Stdn. auf 130° erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, durch Abfiltrieren und Ausäthern von Phthalsäure befreit und endlich zur Trockne eingedampft. Der Rückstand ergab nach dem Umkrystallisieren aus 85-proz. Alkohol reines Putrescin-chlorhydrat.

118. Vlado Prelog und Dragutin Kohlbach: Bicyclische Sulfoniumsalze mit Schwefel als Verzweigungsatom, II. Mittell.: Über das Schwefelanalogen des Chinuclidins.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. techn. Fakultät, Universität Zagreb, Jugoslawien.]
(Eingegangen am 6. März 1939.)

Wie der eine von uns mit E. Cerkovnikov unlängst zeigte¹⁾, entstehen aus Pentamethylensulfid-4-carbinol durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren bicyclische Sulfoniumsalze mit S als Verzweigungsatom und drei gemeinsamen Ringgliedern. Wir konnten jetzt die bisher nicht untersuchte Reihe der bicyclischen Sulfoniumsalze mit S als Verzweigungsatom um die Salze eines neuen Gliedes die Bicyclo-[2.2.2]-thianium-1-octan-salze (III)²⁾, bereichern. Das neue bicyclische System ist ein Schwefelanalogen des bekannten symmetrischen, spannungslosen Stickstoffheterocyclus Chinuclidin, das in den Chinaalkaloiden in der Natur vorkommt.

Unsere Synthese ging von dem Äthylester der 1,5-Dibrom-pentan-3-essigsäure³⁾ aus, der mit alkoholischer Kaliumsulfid-Lösung den Äthylester der bisher nichtbeschriebenen Pentamethylensulfid-4-essigsäure (I) gab. Dieser wurde mit Natrium und absol. Alkohol in das β-[Pentamethylensulfid-(4)]-äthanol (II) übergeführt. Mit den Halogenwasserstoffsäuren entstanden aus dem Alkohol die Halogenderivate (IIa), die sich dann in die schön krystallisierenden Bicyclo-[2.2.2]-thianium-1-octan-salze (III) verwandeln ließen. Die Molekulargewichtsbestimmung des Bromids in alkoholischer Lösung bestätigte, daß die

¹⁾ A. 537, 214 [1939].

²⁾ Über die Benennung s. ebenda Anm. 3.

³⁾ A. 532, 70 [1937].