

getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand destilliert bei  $140^{\circ}$  (0.02 mm) und erstarrt vollkommen. Aus Äthanol Krystalle vom Schmp.  $93^{\circ}$ .  $[\alpha]_D^{20}$  (in Aceton):  $-1.95^{\circ} \times 5/1 \times 0.1354 = -72^{\circ}$ .

3.569 mg Sbst.: 8.50 mg  $\text{CO}_2$ , 2.71 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . - 2.608 mg Sbst.: 7.90 ccm  $n_{D,50}^{\circ}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5$  (296.35). Ber. C 64.84, H 8.16,  $\text{OCH}_3$  31.41. Gef. C 64.95, H 8.50,  $\text{OCH}_3$  31.31

### 2.3-Dimethyl-methylrhamnosid (VI).

1.3 g 2.3-Dimethyl-5-benzyl-methylrhamnosid werden in Methanol mit Palladiumoxyd hydriert. Aufgenommene Menge Wasserstoff 115 ccm. Ber. 105 ccm.

Erhalten wird ein wasserlöslicher, farbloser, nicht reduzierender Sirup, der bei 0.1 mm bei  $100^{\circ}$  übergeht.

2.034 mg Sbst.: 8.61 ccm  $n_{D,50}^{\circ}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5$  (206.24). Ber.  $\text{OCH}_3$  45.14. Gef.  $\text{OCH}_3$  43.79.

### Azobenzoyl ester der 2.3-Dimethyl-rhamnose.

1 g 2.3-Dimethyl-rhamnose wird mit 2.5 g Azobenzoylchlorid in absol. Pyridin bei  $40^{\circ}$  aufbewahrt. Das Pyridin wird abgedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird durch eine Aluminiumoxyd-Säule geschickt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wird mit Aceton aufgenommen. Der dabei ungelöst gebliebene Anteil wird aus Essigester umkrystallisiert. Schmp.  $241^{\circ}$ .  $[\alpha]_{D,25}^{20}$  (in Chloroform):  $+0.41 \times 5/1 \times 0.0608 = +33.7^{\circ}$ .

4.263 mg Sbst.: 0.343 ccm N ( $24^{\circ}$ , 755 mm). - 4.4473 mg Sbst.: 4.54 ccm  $n_{D,50}^{\circ}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{N}_4$  (608.63). Ber. N 9.20,  $\text{OCH}_3$  10.20. Gef. N 9.19,  $\text{OCH}_3$  10.50.

Die zweite, in Aceton lösliche Form krystallisiert aus Alkohol. Schmp.  $165^{\circ}$ .  $[\alpha]_{D,25}^{20}$  (in Chloroform):  $-0.04^{\circ} \times 5/1 \times 0.0566 = -3.5^{\circ}$ .

4.048 mg Sbst.: 0.342 ccm N ( $27^{\circ}$ , 752 mm). - 3.044 mg Sbst.: 2.966 ccm  $n_{D,50}^{\circ}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{N}_4$  (608.63). Ber. N 9.20,  $\text{OCH}_3$  10.20. Gef. N 9.51,  $\text{OCH}_3$  10.10.

Es ist nicht sicher, daß diese beiden Azobenzoylverbindungen die einheitlichen  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Formen sind.

## 83. Karl Dimroth und Erich Stockstrom: Synthetische Versuche zur Darstellung der antirachitischen Vitamine (X. Mitteil.). Ein neuer Weg zum Aufbau des ungesättigten Systems\*).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 20. April 1942.)

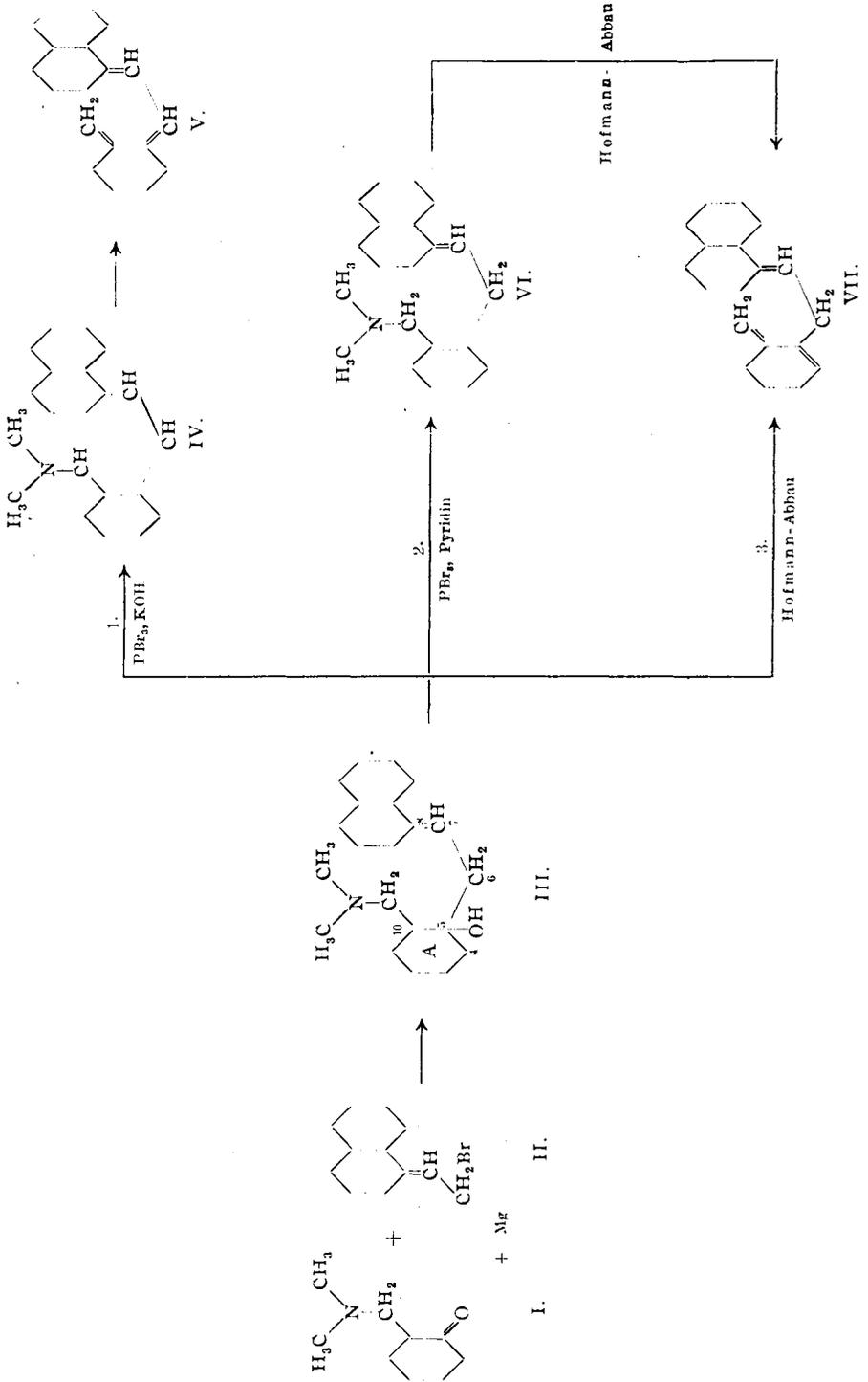
Bei unseren letzten Modellversuchen<sup>1, 2, 3)</sup> und bei der Partialsynthese des Vitamins  $\text{D}_2^*$ ) haben wir das ungesättigte System der antirachitischen Vitamine in folgender Weise aufgebaut:

\*) IX. Mitteil.: K. Dimroth u. E. Stockstrom, Naturwiss. **30**, 227 [1942].

1) K. Dimroth, E. Dietzel u. E. Stockstrom, A. **549**, 256 [1941].

2) K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 180 [1942].

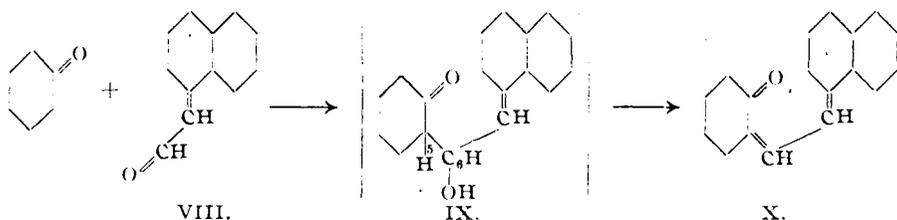
3) K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 326 [1942].



Durch eine Grignard-Reaktion wird an ein Cyclohexanon-Derivat (I) ein primäres Bromid mit einer  $\alpha,\beta$ -ständigen, semicyclischen Doppelbindung (II) angelagert. Man bekommt einen Alkohol III<sup>4)</sup> mit einer tertiären Hydroxylgruppe an C<sub>5</sub>. Wenn man diesen dehydratisiert, so kann in drei Richtungen Wasser abgespalten werden: 1) Bei 5—6, semicyclisch und in Konjugation zur Doppelbindung 7—8, 2) bei 5—10 und 3) bei 5—4. Alle drei Möglichkeiten lassen sich durch Versuche verwirklichen. Eine semicyclische Doppelbindung entsteht nur unter besonders vorsichtigen Bedingungen, wenn man die tertiäre Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt und mit festem Kaliumhydroxyd Bromwasserstoff abspaltet. Mit den üblichen Agenzien entsteht immer eine Doppelbindung im Ring A, besonders glatt aus dem tertiären Bromid mit Pyridin. Die Doppelbindung liegt in diesem Falle bei 5—10 (VI), wie sich aus einem indirekten Konstitutionsbeweis ergibt<sup>5)</sup>. Eine Doppelbindung bei 5—4 schließlich entsteht, wenn man den tertiären Alkohol III nach Hofmann abbaut; dann erhält man das ungesättigte System VII.

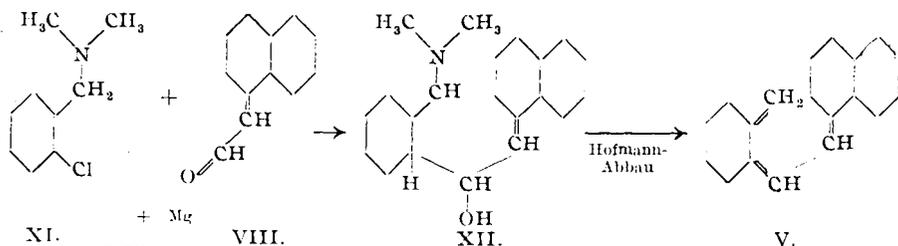
Die Bildung der semicyclischen, konjugierten Doppelbindung (IV) ist also durchaus nicht begünstigt, es entsteht vielmehr auch bei sehr vorsichtigen Arbeiten wohl immer eine kleine Menge des isomeren Stoffes VI nach Reaktion 2.

Systeme mit zwei konjugierten semicyclischen Doppelbindungen in der Art der Verbindung IV haben wir schon bei unseren ersten synthetischen Versuchen auf diesem Gebiet<sup>5)</sup> in verhältnismäßig glatter Reaktion erhalten, als wir  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde (z. B. VIII) mit Cyclohexanon-(Derivaten) kondensiert haben:



Die Verbindung IX mit der Hydroxylgruppe an C<sub>6</sub> dürfte hierbei als Zwischenprodukt auftreten. In der alkalischen Lösung ist dieses aber nicht zu fassen, da es sofort in der gewünschten und jetzt einzig möglichen Weise Wasser abspaltet und in das 3-fach ungesättigte System X mit der Doppelbindung 6—5 übergeht.

Diesen Gedankengang haben wir jetzt wieder aufgegriffen und auf die Aminoverbindungen übertragen. Zunächst wurde auf folgendem Wege ein Oxyamin XII mit einer Hydroxylgruppe an C<sub>6</sub> aufgebaut:



<sup>4)</sup> Die Formeln sind in der bei den Steroiden üblichen Reihenfolge beziffert.

<sup>5)</sup> K. Dimroth, B. 71, 1346 [1938].

Das Chlorid XI, das mit Phosphortrichlorid aus dem entsprechenden, schon von Mannich<sup>6)</sup> dargestellten Alkohol entsteht, wird durch eine Grignard-Reaktion<sup>7)</sup> mit dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd VIII<sup>8)</sup> umgesetzt. Wir haben für diese Synthese das Chlorid gewählt, da bekanntlich die Chloride weniger leicht als die Bromide oder besonders die Jodide an tertiäre Amine unter Bildung quartärer Salze addiert werden<sup>1)</sup>. Die Oxybase XII spaltet nun beim Hofmannschen Abbau sofort in der erwarteten Weise Wasser ab, so daß das Trien V mit den drei semicyclischen, konjugierten Doppelbindungen in einer einzigen Stufe entsteht. Es verhält sich ebenso, wie wir es für das hypothetische Zwischenprodukt IX annehmen, aber ganz anders als die isomere Oxybase III mit der Hydroxylgruppe an C<sub>5</sub>, die beim Hofmannschen Abbau in VII übergeht.

Das Trien V, das auf diesem Wege entsteht, ist identisch mit dem, welches wir durch die früher beschriebene Reaktionsfolge 1 erhalten haben; es besitzt die gleichen optischen Eigenschaften und liefert mit Bleitetraacetat oder mit Maleinsäureanhydrid die gleichen, schon bekannten, krystallisierten Umwandlungsprodukte.

Die jetzt beschriebene Reaktionsfolge zum Aufbau D-vitaminartiger Verbindungen hat vor allem dann praktische Bedeutung, wenn die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde (VIII) leichter zugänglich sind als die entsprechenden primären Alkohole bzw. Bromide (II). Der Gang der Synthese zeichnet sich durch besondere Einfachheit und Übersichtlichkeit aus.

#### Beschreibung der Versuche.

Vorversuch zur Chlorierung des 2-[Dimethylamino-methyl]-cyclohexanols: 9.5 g der nach Mannich bereiteten Alkoholbase werden in 10 ccm absol. Benzol gelöst und mit 3.3 g Phosphortrichlorid in 5 ccm absol. Benzol im Laufe von 20 Min. unter Rühren und guter Kühlung versetzt. Man rührt noch 2 Stdn. bei Zimmertemperatur weiter, trennt die Benzolschicht ab und destilliert im Vakuum. Sdp.<sub>13</sub> 55—63°, viscoses Öl, Ausb. 2 g. Die Hauptmenge war bei der Destillation verharzt.

Grignard-Reaktion mit nichtdestilliertem Chlorid XI: 21.9 g der Alkoholbase werden in 20 ccm absol. Benzol gelöst und innerhalb 40 Min. in der gleichen Weise wie oben mit 7.2 g Phosphortrichlorid in 10 ccm absol. Benzol chloriert. Nachdem man noch 45 Min. bei Zimmertemperatur weitergerührt hat, trennt man die Benzolschicht ab, dampft im Vak. ein und nimmt den Rückstand mit 35 ccm absol. Äther auf. Diese Lösung bringt man mit 15.9 g fein gesiebttem Magnesium in Reaktion, was 50 Min. in Anspruch nimmt. Dann gießt man vom nichtverbrauchten Magnesium ab und setzt innerhalb 2 Stdn. eine Lösung von 7.1 g  $\alpha$ -Dekahydronaphthylidenacetaldehyd unter gutem Rühren zu. Man versetzt mit Ammoniumchloridlösung, trennt die Ätherschicht ab und dampft sie im Vak. ein. Es hinterbleiben 8.5 g Öl.

Hofmannscher Abbau zum Trien V: 4.2 g des oben beschriebenen Öles werden mit einem Überschuß von Methyljodid versetzt und dann durch Silberoxyd in die quartäre Base verwandelt. Nach deren Spaltung bei 55°

<sup>6)</sup> C. Mannich u. R. Braun, B. **53**, 1874 [1920].

<sup>7)</sup> A. Marxer, Helv. chim. Acta **24**, 209 E [1941].

<sup>8)</sup> K. Dimroth, B. **71**, 1333 [1938].

bekommt man ein Öl, das in Äther eine Absorption bei 265 m $\mu$  mit  $\epsilon = 13000$  aufweist; demnach liegt noch ziemlich stark verunreinigtes Trien V ( $\lambda_{\max} = 265$  m $\mu$ ,  $\epsilon = 19000$ ) vor. Wenn man das Produkt in der früher beschriebenen Weise mit Maleinsäureanhydrid in Benzol umsetzt, dann bekommt man in einer Ausbeute von 50 mg das schon von uns beschriebene Addukt vom Schmp. 180—181°.

Der Rest von 4.3 g des oben beschriebenen öligen Äther-Rückstandes der Grignard-Reaktion (XII) wird in gleicher Weise nach Hofmann abgebaut und dann destilliert. Auf diese Weise erhält man 2.4 g reines Trien V vom Sdp.<sub>0.02</sub> 70—74°. Es besitzt die erwartete hohe Ultravioletabsorption bei 265 m $\mu$  ( $\epsilon = 18600$ ) und gleicht auch sonst in seinen Eigenschaften dem früher dargestellten Trien. Bei der Behandlung mit Bleitetraacetat werden Krystalle vom Schmp. 153—154° durch Anlagerung zweier CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>-Gruppen an die Kohlenstoffatome 5 und 6 erhalten, die identisch sind mit dem früher dargestellten Diacetat des Triens V. Sie geben damit keine Schmelzpunktsniedrigung. Ausb. 0.6 g.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, danken wir für die Unterstützung unserer Versuche.

#### 84. Erich Tiede und Werner Schikore: Die Methode der chromatographischen Adsorption in der Phosphoreszenzchemie.

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

(Eingegangen am 21. April 1942.)

Die Hauptschwierigkeit bei der präparativen Herstellung der sogenannten Lenard-Phosphore, die auf den Sulfiden der Erdalkalien, des Magnesiums und des Zinks aufgebaut sind, liegt in der zwangsläufig notwendigen extremen Reinigung aller am Aufbau der lumineszenzfähigen Systeme beteiligten Stoffe. Die im Handel befindlichen reinsten Chemikalien genügen den speziellen Anforderungen der Phosphoreszenzchemie nicht. Besonders bei der Darstellung kleiner Mengen im wissenschaftlichen Laboratorium ist die Hochreinigung absolut notwendig. Beim Ansatz größerer Mengen für technische Zwecke kann wohl auch handelsübliche Ware benutzt werden. Natürlich spielt außerdem die Frage der benutzten Gefäße und Glühtiegel eine wichtige Rolle. Auch das einfach destillierte Wasser genügt in seinem Reinheitsgrad nicht. Die somit notwendigen Reinigungsoperationen sind oft recht langwierig, zeitraubend und im Erfolg oft zweifelhaft.

Zur Herstellung eines Erdalkalisulfid-Phosphors geht man nach Lenards auch chemisch gut durchdachten Vorschriften von reinstem Carbonat, z. B. des Calciums, aus, löst dieses in verd. Salpetersäure, bis kein Kohlendioxyd mehr entwickelt wird, wobei die benutzte Säure auch etwa durch Destillation vorgereinigt werden muß. Die Lösung wird kochend mit Kalkmilch zur Vorfällung versetzt, dann dem Klären überlassen und filtriert. In das fast zum Sieden erhitzte Filtrat wird Kohlendioxyd eingeleitet, so daß etwas Carbonat ausfällt. Die nach dem Kochen neutrale Lösung wird filtriert. Das Ausfällen des Carbonats, aus dem durch Glühen mit Schwefel das Sulfidgrundmaterial gewonnen wird, geschieht mit einer möglichst konzentrierten Lösung reinsten Ammoniumcarbonats, das einen Überschuß von Ammoniak enthalten soll. Noch reineres Carbonat läßt sich erhalten, wenn man die Ausgangslösung