

Die Säure ist löslich in Benzol und liefert mit Antimontrichlorid in Chloroform eine unbeständige gelb-orange Farbreaktion, die beim Stehen nach Braun umschlägt. Das Absorptionsspektrum der Verbindung zeigt ein Maximum bei  $306\text{ m}\mu$  und eine Extinktion von  $\log E = 4,46$  (in Äthanol).

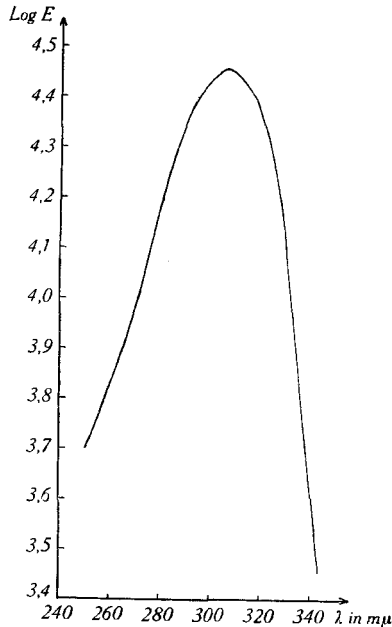


Fig. 1.

Absorptionsspektrum der  $\alpha$ -Jonyliden-crotonsäure.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

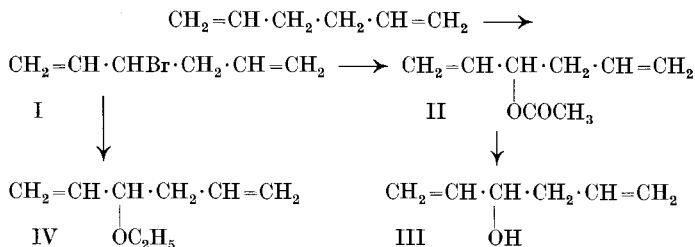
## 110. Über die Bromierungsprodukte des Diallyls durch Brom-succinimid und einige weitere Diallylderivate

von P. Karrer und W. Ringli.

(24. III. 47.)

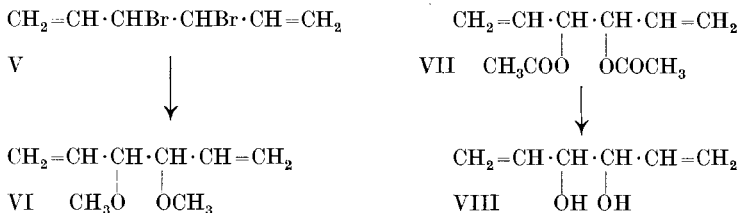
Hexadien-1,5 (Diallyl) kann mit Brom-succinimid zum 3-Bromhexadien-1,5 (I) bromiert werden, wobei man als Katalysator zweckmässig etwas Benzoylperoxyd verwendet. Aus dieser Bromverbindung wurde mittels Silberacetat das 3-Acetoxy-hexadien-1,5 (II) bereitet, aus letzterem durch Verseifung das 3-Oxy-hexadien-1,5 (III); alkoholische Kalilauge führt das Brom-hexadien-1,5 in 3-Äthoxy-hexadien-1,5 (IV) über.

Durch weitere Einwirkung von Brom-succinimid auf 3-Brom-hexadien-1,5 (I) bei Gegenwart von Benzoylperoxyd entsteht 3,4-Dibrom-hexadien-1,5 (V), eine Verbindung, die früher von *Griner*<sup>1)</sup> aus Divinyl-glykol und Phosphortribromid erhalten worden war.



Die beiden Verbindungen besitzen denselben Smp. 88°<sup>2)</sup> und dürften daher identisch sein; das 3,4-Dibrom-hexadien-1,5 kann theoretisch in einer racemischen und einer Meso-form vorkommen.

Aus dem 3,4-Dibrom-hexadien-1,5 haben wir mit Methylatlösung das 3,4-Dimethoxy-hexadien-1,5 (VI) und mittels Silberacetat ein Divinyl-glykol-diacetat (VII) dargestellt. Letzteres wurde zu einem Divinyl-glykol vom Smp. 106° verseift (VIII).



Ein Divinyl-glykol ist früher von *Griner*<sup>3)</sup> durch Reduktion von Acrolein erhalten worden. Jene Verbindung war indessen flüssig, der Schmelzpunkt soll unter -60° liegen. Unser Divinyl-glykol, das bei 106° schmilzt, ist daher von der Verbindung *Griner*'s offenbar verschieden.

Auch das Divinyl-glykol kann in 2 Stereoisomeren vorkommen, als Racemat und als Mesoform. *Griner* hält seine Substanz für die Mesoform, da sie sich durch Mikroorganismen nicht in optisch aktive Komponenten zerlegen liess. Falls diese Auffassung zutrifft — sie kann allerdings keineswegs als bewiesen betrachtet werden —, müsste im Divinyl-glykol vom Smp. 106° das Racemat vorliegen; doch bedarf die Angabe *Griner*'s, wie gesagt, einer weiteren Bestätigung. Versuche, unser Divinyl-glykol zu einem Derivat der Mesoweinsäure

<sup>1)</sup> Ann. chim. [6] **26**, 381 (1892). — *Jäger*, Soc. **93**, 521 (1908).

<sup>2)</sup> Infolge eines Druckfehlers war der Smp. dieser Verbindung früher (Helv. **29**, 579 (1946)) bei 111—112° angegeben worden.

<sup>3)</sup> Ann. chim. [6] **26**, 373 (1892).

oder *d,l*-Weinsäure abzubauen, haben noch kein befriedigendes Resultat gezeitigt.

Durch Einwirkung von Brom auf 3,4-Dibrom-hexadien-1,5 entsteht eine Tetrabromverbindung  $C_6H_8Br_4$  (Smp.  $107^0$ ), die *Griner*<sup>1)</sup> auf demselben Weg früher dargestellt und als 1,2,3,4-Tetrabromhexen-5 (IX) aufgefasst hat:



Für diese Konstitution scheinen die von dem genannten Autor durchgeführten Untersuchungen zu sprechen. Es ist immerhin auffallend, dass die Doppelbindung in dieser Substanz ihre Reaktionsfähigkeit weitgehend verloren hat: Brom wird nicht addiert und Permanganatlösung in der Kälte in kurzer Zeit nicht entfärbt.

### Experimenteller Teil.

#### 3-Brom-hexadien-1,5.

170 g Hexadien-1,5 wurden in 1000 cm<sup>3</sup> trockenem Tetrachlorkohlenstoff mit 300 g Brom-succinimid und 7 g Benzoylperoxyd 8 Stunden unter Belichtung zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren und Auskochen des Succinimids mit Tetrachlorkohlenstoff hat man das Lösungsmittel und das überschüssige Olefin über einer *Widmer*-Kolonne bei 70—80 mm Druck abdestilliert und hierauf das 3-Brom-hexadien-1,5 unter 11 mm destilliert. Sdp.<sub>11 mm</sub> 42 bis 47°. Ausbeute 121 g.

$C_6H_9Br$	Ber. C 44,72	H 5,63	Br 49,69%
	Gef. „ 44,62	„ 5,67	„ 50,29%
	$d_4^{15} = 1,2632.$		

#### 3-Acetoxy-hexadien-1,5.

Wir erhitzen 15 g 3-Brom-hexadien-1,5 in 100 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol 32 Stunden mit Silberacetat, wobei zuerst 20 g Silberacetat, später weitere 15 g und schliesslich nochmals 10 g zugefügt wurden. Nach dem Abdestillieren des Benzols haben wir das 3-Acetoxy-hexadien-1,5 im Vakuum destilliert; es ging unter 11 mm Druck bei 67—68° über.

$C_8H_{12}O_2$	Ber. C 68,52	H 8,64%
	Gef. „ 68,25	„ 8,75%

#### 3-Oxy-hexadien-1,5.

5 g 3-Acetoxy-hexadien-1,5 wurden mit 3 g KOH in 15 cm<sup>3</sup> Alkohol einen Tag lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf verdünnte man mit Wasser und zog mit Äther aus. Der Ätherextrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die bei 66—67° und 11 mm übergehende Fraktion (3 g) bestand aus dem 3-Oxy-hexadien-1,5.

$C_6H_{10}O$	Ber. C 73,37	H 10,27%
	Gef. „ 73,02	„ 10,06%
	$d_4^{23} = 0,8770$	

#### 3-Äthoxy-hexadien-1,5.

Man trug 5 g 3-Brom-hexadien-1,5 in eine Lösung von 5 g KOH in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol ein, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte und KBr ausfiel. Hierauf wurde sie gekocht,

<sup>1)</sup> Ann. chim. [6] 26, 381 (1892). — *Jäger*, Soc. 93, 521 (1908).

mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgezogen, der Ätherextrakt eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>11 mm</sub> 55°. Ausbeute 2,5 g.

$C_8H_{14}O$	Ber. C 76,11	H 11,20	$OC_2H_5$ 35,72%
	Gef. „ 75,61	„ 11,24	„ 35,75%

### 3,4-Dibrom-hexadien-1,5.

68 g 3-Brom-1,5-hexadien, 72 g Brom-succinimid und 7 g Benzoylperoxyd wurden in 400 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Succinimids haben wir das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, etwas noch vorhandenes 3-Brom-1,5-hexadien im vollen Vakuum der Wasserstrahlpumpe (bei ca. 50°). Das als bräunliche, krystalline Masse zurückbleibende 3,4-Dibrom-hexadien-1,5 wurde aus Petroläther umkrystallisiert und hierauf im Hochvakuum aus einer Kugelhöhre destilliert. Ausbeute 50 g. Smp. 88°.

$C_8H_8Br_2$	Ber. C 30,00	H 3,36%
	Gef. „ 30,06	„ 3,33%

### 3,4-Dimethoxy-hexadien-1,5.

4 g 3,4-Dibrom-hexadien-1,5, gelöst in wenig Methanol, wurden mit einer Lösung von 2 g Natrium in Methanol 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumbromids verdampfte man die Hauptmenge des Methanols im Vakuum, setzte zum Rückstand Wasser und zog mit Äther aus. Die Ätherlösung wurde eingedampft und das entstandene 3,4-Dimethoxy-hexadien-1,5 unter 11 mm Druck aus einer Kugelhöhre zweimal destilliert. Destillationstemperatur 80—85° (Luftbadtemperatur).

$C_8H_{14}O_2$	Ber. C 67,56	H 9,92%
	Gef. „ 67,71	„ 9,93%

### Divinyl-glykol-diacetat.

9,2 g 3,4-Dibrom-hexadien-1,5 wurden mit 13 g Silberacetat in 50 cm<sup>3</sup> reinem Eisessig 35 Minuten zum Sieden erhitzt; hierauf gab man erneut 5 g Silberacetat hinzu, kochte wieder ½ Stunde und schliesslich nach Zusatz eines weiteren g Silberacetat nochmals 45 Min. Der Hauptteil des Eisessigs wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die Ätherschicht getrocknet, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand im Hochvakuum aus einer Kugelhöhre destilliert. Divinyl-glykol-diacetat destilliert in der Kugelhöhre unter 0,05 mm Druck bei 68—73° (Luftbadtemperatur).

$C_{10}H_{14}O_4$	Ber. C 60,60	H 7,07%
	Gef. „ 60,77	„ 6,93%

Ausbeute ca. 3 g.

### Divinyl-glykol.

Man trug 2,2 g Divinyl-glykol-diacetat in eine Lösung von 6,5 g 80-proz. Bariumhydroxyd in 40 cm<sup>3</sup> Methanol ein und liess das Gemisch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf fällte man den Überschuss von Baryt durch Einleiten von CO<sub>2</sub>, erhitze die Flüssigkeit kurz zum Sieden, filtrierte, verdampfte das Lösungsmittel im Vakuum und kochte den festen Rückstand mit Äther aus. Nach dem Einengen der Ätherlösung auf 25 cm<sup>3</sup> und starkem Kühlen krystallisierte das Divinyl-glykol in farblosen Nadeln aus. Ausbeute 0,35 g. Die aus Äther nochmals umkrystallisierte Verbindung schmolz bei 106°.

$C_6H_{10}O_2$	Ber. C 63,15	H 8,77%
	Gef. „ 62,82	„ 8,57%

Bei der Mikrohydrierung in Eisessig mit Platin und Wasserstoff nahm das Divinylglykol 4,02 Mol H<sub>2</sub> auf; es scheint demnach, dass die Hydroxyle reaktiv entfernt wurden.

Durch Perjodsäure wird das Divinyl-glykol vom Smp. 106° langsam oxydiert. Nach 20 Stunden waren ca. 51%, nach 44 Std. 67% und nach 116 Std. ca. 90% der theo-

retischen Menge Perjodsäure verbraucht (Zimmertemperatur). Das Reaktionsprodukt war Acrolein, das am Geruch und den charakteristischen Reaktionen dieser Substanz erkannt wurde.

#### 1,2,3,4-Tetrabrom-hexen-5 (aus 3,4-Dibrom-hexadien-1,5).

Zu einer Lösung von 0,6 g 3,4-Dibrom-hexadien-1,5 ( $1/400$  Mol) in Chloroform wurde allmählich eine Lösung von 1 g Brom ( $2,5/400$  Mol) zugetropft. Nach Zugabe von ca. der Hälfte der Bromlösung blieb die braunrote Farbe des Broms bestehen; die Substanz hatte demnach nur 2 Atome Brom aufgenommen. Nach 24 Stunden wurden Chloroform und überschüssiges Brom im Vakuum abgedampft und der Rückstand mehrmals aus einer Mischung von Petroläther und Äther umkrystallisiert. Das so gewonnene 1,2,3,4-Tetrabrom-hexen-5 schmolz bei  $107^{\circ}$ .

$C_6H_8Br_4$	Ber. C 18,02	H 2,02	Br 80,00%
	Gef. „ 17,93	„ 1,85	„ 80,56%

#### 1,2,3,5,6-Pentabrom-hexan.

1,12 g 3-Brom-hexadien-1,5 wurden mit 2,25 g Brom in  $30\text{ cm}^3$  Chloroform 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf hat man das Lösungsmittel abdestilliert und den Rückstand in der Kugelhöhre fraktioniert. Zwischen  $125\text{--}127^{\circ}$  (Luftbadtemperatur) und unter 0,04 mm Druck ging das 1,2,3,5,6-Pentabrom-hexan über. Ausbeute 2,1 g.

$C_6H_9Br_5$	Ber. C 15,00	H 1,89	Br 83,14%
	Gef. „ 15,15	„ 2,25	„ 83,16%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 111. Über Steroide und Sexualhormone.

(139. Mitteilung<sup>1)</sup>).

### Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Geruch bei Steroiden. Methyl-androstan- und Allo-pregnan-Derivate

von L. Ruzicka, P. Meister und V. Prelog.

(25. III. 47.)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über den Geruch der Steroide<sup>2)</sup> stellten wir solche Derivate der moschusähnlich riechenden epimeren Androstan-ole-(3) her, in welchen ein Wasserstoff am Kohlenstoff 3 durch eine Methyl-Gruppe oder am Kohlenstoff 17 durch eine Methyl- oder Äthyl-Gruppe ersetzt wurde. Diese Änderung schwächte die Riechstoffeigenschaften der erwähnten Steroide stark ab, indem keine der hergestellten Verbindungen einen bei Zimmertemperatur wahrnehmbaren Geruch besass. In der Wärme zeigten jedoch die meisten so abgeleiteten Steroide einen deutlichen Geruch.

<sup>1)</sup> 138. Mitt. Helv. **30**, 694 (1947).

<sup>2)</sup> Helv. **27**, 66 (1944); **28**, 618, 1651 (1945).