

Contrôle par lavage de 5 cm³ de mélange de formiate additionnés de 10 cm³ d'acide formique 90%.

	Formiate % mis	I. E.	Formiate de benzyle trouvé
Formiate de benzyle et cédrène	49,7 49,7	176,4 177,4	42,86 43,09

En vue de constater l'action de l'acide formique sur l'acétate et sur le benzoate de benzyle, le pourcentage en formiate a été déterminé par saponification du produit lavé en présence d'éther. La fraction de formiate concentrée par distillation a été identifiée par des caractères physiques et par la valeur de l'indice de saponification.

RÉSUMÉ.

La méthode de formylation sélective, déjà développée par *Simmons*, peut être utilisée avec profit pour évaluer le bornéol, l'octanol-(3) et leurs esters, en présence de linalol et d'acétate de linalyle. Par contre, l'usage du mode opératoire élémentaire ne convient pas à l'analyse de mélanges renfermant de l'alcool benzylque ou de l'acétate de benzyle, en raison de la solubilité du formiate de benzyle dans les liquides de lavage.

Laboratoires Scientifiques de
L. Givaudan & Cie. S.A., Vernier-Genève.

106. Strukturchemische Untersuchungen XI.

Zur Kenntnis des reaktiven Verhaltens von Di-thio-amiden gegenüber Tribrom-triacetyl-benzol

von G. Bischoff, O. Weber und H. Erlenmeyer.

(6. V. 44.)

In einer vorangegangenen Mitteilung berichteten *H. Lehr* und *H. Erlenmeyer*¹⁾ über Reaktionen des Dithio-amids der Adipinsäure mit Mono- und Di-halogenketonen. Während mit den Mono-halogenketonen die normale Kondensation zu Derivaten des Thiazols beobachtet wurde, ergab die Reaktion mit 1,4-Dibrom-diacetyl ein nahezu farbloses Produkt, das auf Grund seines Verhaltens als ein hochmolekulares Kondensationsprodukt aufgefasst werden muss.

Im folgenden berichten wir über ähnliche Reaktionen von Mono- und Di-thio-amiden mit Tribrom-triacetyl-benzol.

¹⁾ Helv. 27, 489 (1944).

Triacetyl-benzol lässt sich nach *L. Claisen*¹⁾ aus Aceton und Ameisensäure-ester in Gegenwart von Natrium-amid gewinnen. Die Bromierung wurde nach *P. Ruggli* und *E. Gassenmeier*²⁾ in Eisessig durchgeführt.

Die Kondensationsfähigkeit des Tribrom-triacetyl-benzols konnte durch eine Reaktion mit Thiobenzamid belegt werden. Die vereinigten alkoholischen Lösungen von 0,35 g Tribrom-triacetyl-benzol und von 0,34 g Thiobenzamid wurden kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Es erfolgt die Ausscheidung eines farblosen Niederschlags. Das isolierte Kondensationsprodukt liess sich aus Ligroin umkristallisieren. 1,3,5-Tri-[4-phenylthiazolyl-(2)]-benzol zeigt einen Schmelzpunkt von 195°.

3,763 mg Subst. gaben 0,238 cm³ N₂ (17°, 742 mm)
C₃₃H₂₁N₃S₃ Ber. N 7,57 Gef. N 7,27%

Adipinsäure-di-thio-amid (1,5 Mol) ergibt gleichfalls unter ähnlichen Bedingungen mit Tribrom-triacetyl-benzol (1 Mol) ein Kondensationsprodukt. Es scheidet sich in grossen, weissen Flocken von schwammiger Struktur ab. Nach dem Auswaschen mit Alkohol beginnt das isolierte Produkt beim Erwärmen um ca. 230° sich zu verfärbten. Es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln und auch in Säuren unlöslich. Auf Grund dieser Eigenschaften ist zu vermuten, dass es sich um ein hochmolekulares Kondensationsprodukt handelt.

Auch das Di-thio-amid der Oxalsäure ergibt bei der Kondensation mit Tribrom-triacetyl-benzol ein solches hochmolekulares Produkt, das als feines, nahezu farbloses Pulver isoliert werden konnte. Es ist lichtempfindlich und verfärbt sich orangerot. Beim Erwärmen beginnt bei ca. 250° eine Verfärbung und Zersetzung sich bemerkbar zu machen. Auch dieses Produkt ist unlöslich in Säuren und in den üblichen Lösungsmitteln.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

107. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe.

(69. Mitteilung³⁾).

Einwirkung von Bleitetra-acetat auf Cholestenon

von E. Seebeck und T. Reichstein.

(6. V. 44.)

Zur Prüfung der Frage, in welcher Weise Bleitetra-acetat auf Progesteron einwirkt⁴⁾, wurde vor längerer Zeit der folgende Modellversuch mit Cholestenon (I) durchgeführt. Es ergab sich, dass dieser Stoff beim Erwärmen mit Bleitetra-acetat in Eisessig-Essigsäure-anhydrid in mässiger Ausbeute ein einheitliches 2-Acetoxy-cholestenon (II) liefert, dessen Konstitution sich wie folgt beweisen liess. Bei der Hydrierung und anschliessenden Verseifung gibt es ein 2,3-Dioxy-cholestan (III), in dem die räumliche Lage der 2 Hydroxylgruppen

¹⁾ *L. Claisen* und *N. Stylos*, B. **21**, 1145 (1888); *L. Claisen*, B. **38**, 695 (1905).

²⁾ *Helv.* **22**, 510 (1939).

³⁾ 68. Mitteilung, vgl. *J. von Euw*, *A. Lardon*, *T. Reichstein*, *Helv.* **27**, 821 (1944).

⁴⁾ Vgl. *G. Ehrhart*, *H. Ruschig*, *W. Aumüller*, *Z. angew. Ch.* **52**, 363 (1939), sowie *T. Reichstein*, *C. Montigel*, *Helv.* **22**, 1212 (1939).