tät des Kleisters erleidet, auch keinerlei nachweisbaren Abbau der Stärkesubstanz zeigt, geht bei der Bromstärke vor allem eine Verflüssigung des Kleisters mit einem erheblichen Abbau der Stärke Hand in Hand.

Wir wissen nun, dass das Stärkekorn aus zwei sich chemisch verschieden verhaltenden Substanzen, der Stärke-amylose, der Inhaltssubstanz des Korns und dem Amylopektin, der Substanz der Stärkekornhülle besteht. Wir wissen weiter, dass der Sitz der verschiedenen Färbungen, auch der Jod- und Bromfärbung, wie wir oben gesehen haben, das Amylopektin ist. Bei der Verkleisterung, an welchem Vorgang das Amylopektin, welches wahrscheinlich Cellulose als Gerüstsubstanz enthält[1]), vorzugsweise beteiligt ist, erfolgt bei der Behandlung mit Brom auf 80—90° C zunächst ein Abbau der Amylose und erst bei längerem Erhitzen wird auch das Amylopektin vom Abbau erfasst. Solange von letzterem intakte Anteile im Kleister vorhanden sind, erfolgt beim Erkalten die Regeneration der orangeroten Bromstärke mehr oder weniger vollständig, während die Abbauprodukte, in die Kategorie der löslichen Stärken gehörend, nur hellgelb gefärbt sind. Ist das Amylopektin ebenfalls vollkommen abgebaut, so bleibt die viskose Masse gelb und regeneriert die orangerote Bromstärkefärbung nicht mehr. Bei Jodstärke wird die blaue Farbe der durch Erhitzen des Kleisters entfärbten Masse deshalb wieder regeneriert, weil ein Abbau der Stärkesubstanz nicht stattgefunden hat.

Der Vollständigkeit halber soll noch darauf hingewiesen sein, dass aus den dialysierten Lösungen des Bromstärkekleisters und des Bromatstärkekleisters die Abbauprodukte durch Fällen mit Alkohol als weisse, amorphe Massen gewonnen werden können.

Riehen bei Basel, Juni 1946.

---

137. o,o'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan

von **K. Gätzi.**

(24. VI. 46.)

Von den 6 isomeren x,x'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthanen sind bis jetzt erst drei bekannt, nämlich die p,p'-, die m,p'- und die o,p'-Verbindung[2]). Ein weiteres Isomeres, das o,o'-Dichlordiphenyltrichlor-äthan, konnte vor einiger Zeit auf indirektem Wege als Bestandteil des technischen DDT's nachgewiesen werden[3]). Da aber

[1]) Helv. **28**, 453—454 (1945).

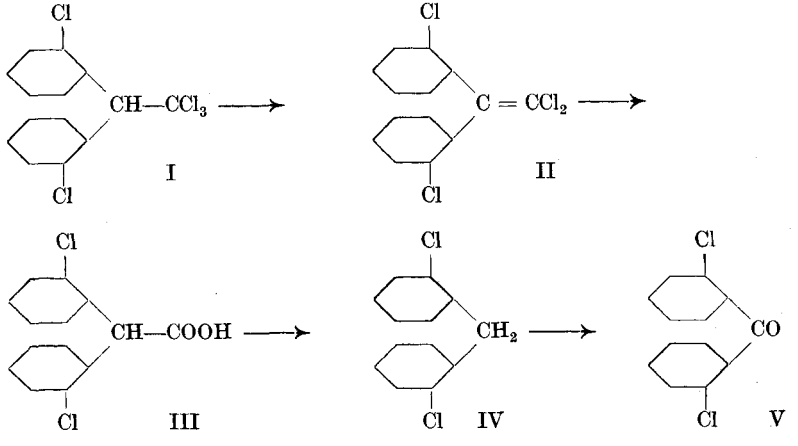
[2]) *H. L. Haller* und Mitarbeiter, Am. Soc. **67**, 1591 (1945).

[3]) *K. Gätzi, W. Stammbach*, Helv. **29**, 563 (1946).

dieses o,o'-Isomere durch eine eindeutige Synthese bis jetzt nicht zugänglich ist, so wurde seine direkte Isolierung als Nebenprodukt der Darstellung eines der bekannten Dichlordiphenyl-trichlor-äthane versucht. Unter den günstigsten Verhältnissen wird das o,o'-Isomere bei der Kondensation von 1-o-Chlorphenyl-2-trichlor-äthanol mit Chlorbenzol gebildet, wobei es neben dem o,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan als praktisch einziges Isomere anfällt.

Als Trennungsmethode führte eine wiederholte Anwendung der chromatographischen Adsorption an sehr aktivem Aluminiumoxyd und fraktionierte Elution mit niedrigsiedendem Petroläther zum Ziel. So gelang es schliesslich, aus den Mutterlaugen der o,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan-Synthese ein Produkt krystallisiert zu erhalten, das nach 2—3maligem Umlösen aus Alkohol bei 92,5—93° schmolz und sich nach Analyse und Abbaureaktionen als das gesuchte o,o'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (I) erwies. Es ist in Alkohol etwa doppelt so leicht löslich wie sein p,p'-Isomeres und krystallisiert daraus sehr gut in schön ausgebildeten, flachen Prismen. Alkoholische Natronlauge spaltet in der Kälte bei kurzer Einwirkung keine Salzsäure ab.

Die Konstitution konnte durch folgende Abbaureaktionen sichergestellt werden. Beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali wird das o,o'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan fast quantitativ in die entsprechende Äthylenverbindung (II) übergeführt, die bei 148—149° schmilzt. Diese Äthylenverbindung ist, im Gegensatz zu den bis jetzt bekannten Isomeren[1]), gegen Chromtrioxyd in kochendem Eisessig praktisch vollkommen beständig; erst bei 200° tritt teilweise eine über die Dichlordiphenylketon-Stufe hinausgehende Oxydation ein.



Die Verseifung von (II) mit Natriumalkoholat bei 145° gibt neben unverändertem Ausgangsmaterial in schlechter Ausbeute o,o'-Di-

[1]) *H. L. Haller*, loc. cit.

chlordiphenyl-essigsäure (III), deren Anilid mit dem synthetischen o,o'-Dichlordiphenyl-essigsäure-anilid[1]) identisch ist. Bei Erhöhung der Verseifungstemperatur auf 180° werden nur noch Neutralprodukte erhalten. Die o,o'-Dichlordiphenyl-essigsäure als primäres Verseifungsprodukt wird bei dieser Reaktionstemperatur gleichzeitig decarboxyliert zum Diphenylmethan-Derivat (IV), aus welchem nach Oxydation mit Chromtrioxyd o,o'-Dichlordiphenylketon (V) vom Smp. 45—47° isoliert und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert werden konnte.

Bei der Darstellung von o,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan wird das o,o'-Isomere etwa zu 1% gebildet. Seine insektizide Wirkung ist gering.

Anschliessend sind noch einige physikalische und chemische Eigenschaften der bis jetzt bekannten 4 isomeren x,x'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthane zusammengestellt.

x,x'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan	Smp.	Krystallform (aus Alkohol)	Löslichkeit in 96-proz. Alkohol (± 0,5%)		Abspaltbarkeit von 1 Mol HCl mit 0,1-n. alkohol. NaOH[2])	
			0°	20°	45 Min. bei 22°	10 Min. bei 80°
p,p'-	108—109°	Nadeln	1,1%	1,7%	100%	100%
m,p'-	Öl	—	—	—	87%	98%
o,p'-	73—74°	dicke Prismen	1,8%	2,4%	12%	115%[3])
o,o'-	92,5—93°	flache Prismen	2,2%	2,5%	0%	73%

Experimenteller Teil[4]).

o,o'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (I).

Die alkoholischen Krystallisationsmutterlaugen aus einem einmolaren Ansatz o,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan[5]) wurden im Vakuum eingedampft und möglichst vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wog ca. 80 g, was etwa 23% der theoretisch möglichen Gesamtmenge entspricht.

Fraktionen	Lösungsmittel	Eluat	
1	100 cm³ Petroläther	4,14 g	Smp. 65—72°
2	100 cm³ Petroläther	4,09 g	Smp. 60—71°
3	100 cm³ Petroläther	1,91 g	Öl
4	100 cm³ Petroläther	0,46 g	Öl
5—11	je 100 cm³ Petroläther	0,66 g	Öl
12, 13	je 100 cm³ Äther	7,22 g	Smp. 103—107°
14	100 cm³ Äther	0,05 g	Smp. 104—107°

[1]) *K. Gätzi, W. Stammbach*, loc. cit.

[2]) Von Hrn. Dr. *R. Meyer*, Leiter unseres analytischen Laboratoriums, bestimmt.

[3]) Vgl. *S. J. Cristol, H. L. Haller*, Am. Soc. **67**, 2222 (1945).

[4]) Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* unter dem Mikroskop bestimmt und sind korrigiert.

[5]) *H. L. Haller* und Mitarbeiter, Am. Soc. **67**, 1591 (1945); hergestellt von Dr. *H. Zaeslin*.

20 g dieses dickflüssigen, von einigen Krystallen durchsetzten Öles wurden in 100 cm³ Petroläther gelöst und an 200 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert.

Aus den Fraktionen 1 und 2 wurden 2,0 g reines o,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan vom Smp. 73—74° erhalten. Die Fraktionen 12—14 krystallisierten aus Äther in Prismen vom Smp. 107—108° und waren identisch mit dem p-Chlorbenzolsulfoester des 1-o-Chlorphenyl-2-trichlor-äthanols[1]), Mischsmp. 106—108°.

Die Fraktionen 1—11 (9,0 g) wurden zusammen nochmals an 200 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert und mit Petroläther eluiert.

Fraktionen	Lösungsmittel	Eluat	
1	50 cm³ Petroläther	0,03 g	
2	50 cm³ Petroläther	1,86 g	Smp. 66—73°
3	50 cm³ Petroläther	1,28 g	Smp. 66—72°
4	50 cm³ Petroläther	1,05 g	
5	50 cm³ Petroläther	0,73 g	Öl
6, 7	je 50 cm³ Petroläther	je ca. 0,5 g	Smp. 64—86°
8—11	je 50 cm³ Petroläther	je 0,2 –0,3 g	
12—14	je 50 cm³ Petroläther	je 0,1 –0,2 g	Smp. 90—93°
15—23	je 50 cm³ Petroläther	je 0,02–0,1 g	
24—26	je 50 cm³ Äther	0,42 g	Smp. 108°

Aus den Fraktionen 8—23 krystallisierten aus wenig Petroläther flache Prismen vom Smp. zwischen 80 und 93°, die nach 2- bis 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 92,5—93° scharf schmolzen. Die Ausbeute an o,o'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan betrug 0,4—0,6 g.

$C_{14}H_9Cl_5$ (354,5) Ber. C 47,43 H 2,56 Cl 50,01%
Gef. „ 47,48; 47,56 „ 2,58; 2,70 „ 49,90; 50,08%

Die Löslichkeit beträgt in 96-proz. Alkohol bei 0° 2,2%, bei 20° 2,5% ±0,5%.

1,1-Di-(o-chlorphenyl)-2,2-dichlor-äthylen (II).

0,1 g o,o'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan wurden mit 20 cm³ absolutem Alkohol, in dem 0,1 g Natrium gelöst waren, 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert, das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge wurden mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge neutral gewaschen und eingedampft. Das in Alkohol ziemlich schwer lösliche 1,1-Di-(o-chlorphenyl)-2,2-dichlor-äthylen krystallisierte in Prismen vom Smp. 148—149°, Ausbeute 0,08 g.

$C_{14}H_8Cl_4$ (318,0) Ber. C 52,87 H 2,53 Cl 44,60%
Gef. „ 52,92 „ 2,39 „ 44,80%

0,1 g der Äthylenverbindung (II) wurden mit 0,1 g Chromsäure-anhydrid in 10 cm³ reinem Eisessig 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung gab 0,07 g Ausgangsprodukt zurück. Aus den Mutterlaugen konnte kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon des o,o'-Dichlordiphenylketons erhalten werden.

Der gleiche Versuch, in einem Einschlussrohr bei 200° durchgeführt, lieferte noch ca. 0,01 g Ausgangsmaterial zurück. o,o'-Dichlordiphenylketon war nicht nachzuweisen.

Verseifung von o,o'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan.

a) bei 145°. 0,05 g o,o'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan wurden mit einer Lösung von 0,05 g Natrium in 4,0 cm³ absolutem Alkohol in einem Einschlussrohr 20 Stunden auf 145° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde im Vakuum vom Alkohol befreit, in wenig Wasser aufgenommen und ausgeäthert.

[1]) *H. L. Haller*, loc. cit.

Aus den gewaschenen und eingedampften Ätherauszügen krystallisierten aus Alkohol Prismen vom Smp. 148—149°, 0,03 g. Mischschmelzpunkt mit 1,1-Di-(o-chlorphenyl)-2,2-dichlor-äthylen (II) ebenso.

Die wässrig-alkalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert, die Ätherauszüge mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es hinterblieben ca. 5 mg Rückstand, der unmittelbar mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt wurde. Das Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 5 cm³ absolutem Äther aufgenommen, mit einem Tropfen Anilin versetzt und 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung ergab ein Produkt, das aus ca. 2 cm³ Alkohol in Nadeln vom Smp. 270—272° krystallisierte, Ausbeute ca. 1 mg. Mischschmelzpunkt mit synthetischem o,o'-Dichlordiphenyl-essigsäure-anilid[1]) 270—273°.

b) bei 175—180°. Ein gleicher Ansatz wie unter a) wurde 20 Stunden auf 175—180° erhitzt und analog aufgearbeitet. Aus der wässrig-alkalischen Lösung wurde nur eine Spur Säure erhalten, die nicht in ein krystallisiertes Anilid übergeführt werden konnte.

Die neutral gewaschene Ätherlösung wurde eingedampft und hinterliess 0,02 g Rückstand, der nicht krystallisierte. Er wurde deshalb mit 0,02 g Chromtrioxyd in 1 cm³ Eisessig 1 Stunde auf 100° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der aus den mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge gewaschenen Ätherauszügen erhaltene Rückstand wurde in einem kleinen Röhrchen im Vakuum destilliert und krystallisierte nach einigem Stehen. Schmelzpunkt roh 45—47°, Mischschmelzpunkt mit o,o'-Dichlordiphenylketon 44—47°.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: 0,01 g Keton wurden in 0,25 cm³ Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 0,01 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 0,02 cm³ konz. Schwefelsäure in 0,15 cm³ Alkohol versetzt und einige Tage stehen gelassen. Das Phenylhydrazon krystallisierte langsam und schmolz bei 202—206°. Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des o,o'-Dichlordiphenylketons[2]) 202—207°.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Frl. Dr. *M. Schaerer*) ausgeführt.

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien
der *J. R. Geigy A.-G.*, Basel.

---

138. Strychnos-Alkaloide.

(3. Mitteilung[3]))

5-Äthyl-cyclopentano-3,4-piperidin und 6-Äthyl-indolizidin

von **V. Prelog** und **O. Metzler.**

(25. VI. 46.)

Durch Abbau mit Alkali erhielt *G. R. Clemo*[4]) aus Strychnin eine Base $C_{10}H_{11}N$, welche bei der Hydrierung mit Platin in Eisessig 4 Mol Wasserstoff aufnahm und in eine gesättigte bicyclische Base $C_{10}H_{19}N$ überging. Die letzterwähnte gesättigte Base ist nicht identisch mit 1-Äthyl-indolizidin, 2-Äthyl-indolizidin sowie 2-Methyl-chinolizidin,

[1]) *K. Gätzi, W. Stammbach*, loc. cit.
[2]) *H. L. Haller*, loc. cit.
[3]) 2. Mitt., Helv. **28**, 1669 (1945). [4]) Soc. **1936**, 1695.