

Zur Kenntnis der Suma- und der Sia-resinolsäure

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT
VORGELEGT VON

ADOLF GROB, dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Degersheim (St. Gallen)

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz



ZÜRICH 1940
Diss.-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

Leer - Vide - Empty

Meiner Mutter und dem Andenken
meines Vaters gewidmet

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. *L. Ruzicka*,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausgeführt habe,
danke ich herzlich für seine wertvollen Anregungen und das stete
Interesse, das er mir entgegenbrachte.

Leer - Vide - Empty

Inhalt

	Seite
Einleitung	9
Bruttoformel der Sia- und der Sumaresinolsäure	11
1. Sumaresinolsäure	11
2. Siaresinolsäure	12
Über das Kohlenstoffgerüst der Suma- und der Siaresinolsäure	13
Funktion der Sauerstoffatome und der Doppelbindung	20
1. Sumaresinolsäure	20
a) Carboxylgruppe und Doppelbindung	20
b) Hydroxylgruppen	26
c) Versuche zur Aufspaltung des Ringsystems der Sumaresinolsäure	32
2. Siaresinolsäure	36
Experimenteller Teil	41
1. Sumaresinolsäure	41
2. Siaresinolsäure	77

Leer - Vide - Empty

Einleitung

Die für die Lackfabrikation und zu Parfumzwecken verwendeten sogenannten Sumatrabenzoe- und Siambenzoe-Harze wurden zum ersten Male von *Tschirch* und *Lüdy*¹⁾ im Jahre 1893 einer eingehenderen Analyse unterzogen. Sumatrabenzoeharz wird durch Wundreiz an *Styrax benzoin Dryander* (Sumatra und Westjava) gewonnen, während die Herkunft des Siambenzoeharzes auf *Styrax tonkinense Craib* und *Styrax benzoides Craib* zurückzuführen ist²⁾.

Tschirch und *Lüdy* glaubten aus beiden Harzen denselben Harzalkohol, Benzoesinol, der Zusammensetzung $C_{16}H_{26}O_2$ isoliert zu haben. Erst im Jahre 1914 zeigte *Reinitzer*³⁾, daß die beiden Harzkörper nicht identisch sind, erkannte gleichzeitig den Säurecharakter der Substanzen und isolierte aus dem Siambenzoeharz die Siaresinolsäure, der er die Bruttoformel $C_{30}H_{48}O_4$ zuordnete. Die nächsten Bearbeiter des Gebietes, *Zinke* und *Lieb*, bestätigten die aufgestellte Bruttoformel für Siaresinolsäure und isolierten aus Sumatrabenzoe die Sumaresinolsäure, deren Formel durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ebenfalls zu $C_{30}H_{48}O_4$ angegeben wurde. Daß die Säuren wirklich verschieden sind, zeigt folgende kurze Zusammenstellung der Schmelzpunkte von freier Säure, Methyl- und Äthylester.

	Säure	CH ₃ -Ester	C ₂ H ₅ -Ester
Siaresinolsäure	285°	182°	175°
Sumaresinolsäure	299°	229°	212°

¹⁾ Arch. d. Pharm. **231**, 461 (1893).

²⁾ Flückiger, Pharmacognosie **1891**, 120. — Gilg-Brandt, Pharmacognosie **1922**, 292. — L'origine du benzoin d'Indochine. Rev. bot. appliquée et agricult. colon. Paris (1924).

³⁾ Arch. d. Pharm. **252**, 342 (1914).

Den oben genannten Autoren gelang es nicht, die außer der Carboxylgruppe vorhandenen zwei Sauerstoffatome irgendwie zu charakterisieren. Aus beiden Säuren ließen sich weder Acetate noch Oxime herstellen. Hingegen konnte Zinke⁴⁾ bei der Oxydation mit Chromsäure aus beiden Harzsäuren krystallisierende, stark links drehende Abbausäuren insolieren, denen er die Formeln $C_{27}H_{42}O_4$ oder $C_{27}H_{40}O_4$ zuordnete.

Im Jahre 1931 haben sich dann Winterstein und Egli⁵⁾ von Neuem der beiden Säuren angenommen. Die Autoren schlugen für beide Säuren die Bruttoformel $C_{31}H_{50}O_4$ vor und konnten ferner durch Zerewitinoff-Bestimmungen die nicht charakterisiert gebliebenen zwei Sauerstoffatome als Hydroxylgruppen festlegen. Als wichtig für die gegenseitige Lage von Carboxylgruppe und Doppelbindung erwies sich des weitern die Bromlactonbildung. Die Anwesenheit einer Doppelbindung wurde durch die Farbreaktion mit Tetranitromethan wahrscheinlich gemacht. Durch diese wenigen Derivate ließ sich der angestrebte Beweis eines Zusammenhangs mit den Harzsäuren der Triterpengruppe, z. B. Oleanolsäure, Hederagenin, etc. nicht erbringen.

Wesentlich tiefere Einblicke in diese Verhältnisse ergaben die Untersuchungen von Ruzicka und Mitarbeitern⁶⁾, die mittelst der Dehydrierung mit Selen das Kohlenstoffgerüst in großen Zügen festlegten. Von denselben Autoren wurde ein oxydativer Abbau von den Hydroxylgruppen oder der Doppelbindung aus angestrebt. Er führte aber nicht zu neuen, wesentlichen Einblicken in das Molekül der beiden isomeren Harzsäuren⁷⁾.

⁴⁾ M. 40, 277 (1919).

⁵⁾ Z. f. physiol. Chem. 202, 207 (1931).

⁶⁾ L. Ruzicka, H. Brüngger, R. Egli, L. Ehmann, M. Furter und H. Hösli, Helv. 15, 431 (1932). — L. Ruzicka, H. Brüngger, R. Egli, L. Ehmann und M. W. Goldberg, Helv. 15, 1496 (1932). — L. Ruzicka, H. Hösli und L. Ehmann, Helv. 17, 442 (1934).

⁷⁾ Diss. H. Hösli 1935, Zürich E. T. H. — Diss. R. Egli 1933, Zürich E. T. H.

Bruttoformel von Sumaresinol- und Siaresinolsäure

1. Sumaresinolsäure

Bei der Isolierung so hochmolekularer Stoffe ist es naheliegend, an Isomere der zu suchenden Substanz oder an andere Begleitkörper mit ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen als mögliche Verunreinigungen zu denken. Es ist daher von ausschlaggebender Wichtigkeit für die Isolierung und Reinigung der Sumaresinolsäure, daß sie die einzige Säure der ganzen Triterpenreihe darstellt, die ein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz bildet. Es ist wahrscheinlich dieser Tatsache zu verdanken, daß aus Sumatrabenzoe verschiedener Provenienz und von verschiedenen Autoren gut übereinstimmende Präparate erhalten wurden.

Auf Grund ihrer Analysen stellten *Lieb* und *Zinke* für die Sumaresinolsäure die Formel $C_{30}H_{48}O_4$ auf, während *Winterstein* und *Egli* die um ein Kohlenstoffatom reichere Formel bevorzugten. *Ruzicka*, *Furter* und *Hösli*¹⁾ kamen auf Grund von CH-Verbrennungswerten und Molekulargewichtsbestimmung durch Titration zur Formel $C_{30}H_{48}O_4$ zurück. Nachstehende Tabelle zeigt die gefundenen Extremwerte der verschiedenen Arbeitsgruppen.

	C	H	Mol.-Gew.
<i>Lieb</i> und <i>Zinke</i>	76,14—76,21 (4)	10,04—10,24 (3)	—
<i>Winterstein</i> und <i>Egli</i>	76,66—76,88 (3)	10,11—10,38 (3)	484—488
<i>Ruzicka</i> , <i>Furter</i> u. <i>Hösli</i>	76,18—76,28 (3)	10,28—10,33 (3)	470,1—473,3 (4)
$C_{30}H_{46}O_4$	76,20	10,24	472,4
$C_{30}H_{46}O_4$	76,53	9,86	470,4
$C_{31}H_{50}O_4$	76,48	10,36	486,4

Zwischen jede Titration wurde eine Kontrolle mit Dextropimarsäure eingeschaltet. Die Fehlergrenze beträgt darnach drei bis vier Einheiten, während Homologe eine Molekulargewichts-

¹⁾ Hely. 15, 472 (1932).

differenz von 14 aufweisen. Zwischen den Formeln $C_{30}H_{48}O_4$ und $C_{30}H_{46}O_4$ kann also auf Grund der Titrations nicht entschieden werden.

2. Siaresinolsäure

Für die Bruttoformel der Siaresinolsäure ergeben sich auf Grund der bekannt gewordenen Analysen noch die beiden Möglichkeiten $C_{30}H_{48}O_4$ und $C_{31}H_{50}O_4$. Die Herstellung reiner und trockener Präparate stieß auf einige Schwierigkeiten. Besonders hindernd war der Umstand, daß die Säure zum Trocknen im Hochvakuum nicht über 110^0 erhitzt werden darf und sogar nach sehr langem Trocknen hartnäckig Lösungsmittel zurückhält.

Um das Auftreten von Isomeren aufzudecken und eventuelle Verunreinigungen auszuschließen, wurde von *Egli*²⁾ eine systematische fraktionierte Krystallisation der Harzsäure, die über das Natriumsalz aus dem Rohharz erhalten wurde, ausgeführt. Alle Fraktionen schmolzen aber einheitlich, und die Analysen zeigten weitgehende Übereinstimmung, ohne aber zwischen den zur Frage gestellten Formeln eine Entscheidung zu erlauben. Ebenso wie bei der Sumaresinolsäure wurde zur genauen Molekulargewichtsbestimmung die Titration herangezogen³⁾. Wie aus untenstehender Tabelle hervorgeht, ließ sich mittelst dieser Methode eine eindeutige Formulierung erreichen. In der Zusammenstellung werden zugleich die von den verschiedenen Arbeitskreisen erhaltenen CH-Werte der Säure und des Methylesters angegeben.

	Säure			Methyl-Ester	
<i>Zinke und Lieb</i> ⁴⁾	76,14-41	10,02-41	Äqu.- Gew.	76,38	10,47
<i>Winterstein u. Egli</i> ⁵⁾	76,31-67	10,05-33		76,56-62	10,47-53
<i>Ruzicka</i> ⁶⁾	76,23-60	10,10-49		470,8-472,3	76,42-77,04
$C_{30}H_{46}O_4$	76,53	9,86	470,4	76,80	9,99
$C_{30}H_{48}O_4$	76,20	10,24	472,4	76,48	10,36
$C_{31}H_{50}O_4$	76,48	10,36	486,4	76,74	10,47

²⁾ Diss. 1933, Zürich, E. T. H.

³⁾ Egli, Diss. 1933, Zürich E. T. H.

⁴⁾ M. 39, 95, 627 (1918).

⁵⁾ Z. f. physiol. Chem. 202, 207 (1931).

Über das Kohlenstoffgerüst der Sumaresinol- und der Siaresinolsäure

Es war vorauszusehen, daß bei so hochmolekularen Gebilden, wie es die Triterpensäuren und Alkohole darstellen, die klassische Methode der Konstitutionsaufklärung, der oxydative Abbau, mit großen Schwierigkeiten verbunden sein mußte, gelang es doch oft nur schwer, die wenigen funktionellen Gruppen des Moleküls zu charakterisieren. — Am erfolgreichsten hatte sich der oxydative Abbau bei den Monoterpenen erwiesen, doch schon bei den Sesqui- und mehr noch bei den Diterpenen erwies sich daneben die Dehydrierung mit Schwefel, Palladium und besonders mit Selen als unentbehrliches Hilfsmittel. Bei vielen bicyclischen Sesquiterpenen konnten mit dieser Methode substituierte Naphthaline gefaßt werden, die, in Verbindung mit der besonders von *Ruzicka* systematisch angewandten Isoprenregel¹⁾, wertvolle Schlüsse auf die Konstitution der Naturkörper zuließen. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt naturgemäß die Bedeutung der Dehydrierung zu, sodaß heute diese Methode bei den Triterpenen unzweifelhaft eine überragende Rolle spielt.

Im Jahre 1929 haben als erste *Ruzicka* und *Huyser*²⁾ eine Reihe von Triterpenen der Dehydrierung unterworfen. Es gelang ihnen dabei, einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$ zu isolieren, dessen Konstitution später durch Synthese als 1, 2, 7-Trimethylnaphthalin („Sapotalin“⁴⁾) aufgeklärt wurde³⁾. *Ruzicka* und *van Veen*¹⁾ haben in der Folge 10 weitere Triterpene auf ihr Verhalten gegen Selen geprüft. Es konnte ausnahmslos Sapotalin isoliert werden, sodaß damit ein erster Anhaltspunkt über eine nähere Verwandt-

¹⁾ Über Konstitution und Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe. Von L. Ruzicka, Berlin 1927.

²⁾ A. 471, 35 (1929).

³⁾ Ruzicka und Ehmman, Helv. 15, 140 (1932).

⁴⁾ R. 48, 1018 (1929).

schaft dieser hochmolekularen Harzkörper gegeben wurde. Schon die ersten orientierenden Versuche bei Sia- und Sumaresinolsäure ergaben in annähernd gleicher Ausbeute denselben Kohlenwasserstoff. Die mit größeren Mengen ausgeführten Dehydrierungen ergaben bei den Säuren genau dieselben Verhältnisse ⁵⁾ ⁶⁾ ⁷⁾.

Die Dehydrierungsoperation wurde nach folgendem Schema ausgeführt: Die Substanz wird mit der 1½fachen Menge getrocknetem Selen in einem Jenaerkolben mit angeschmolzenem Steigrohr im Metallbad auf 320—360° erhitzt. Als vorteilhaft hat sich eine vorhergehende pyrogene Behandlung bei 300° und 12 mm erwiesen. Nach 30- bis 50-stündigem Erhitzen wird der Kolbeninhalt mit Äther oder Benzol erschöpfend extrahiert und der von Lösungsmitteln befreite Extrakt fraktioniert destilliert. Die einzelnen Fraktionen werden über ihre Pikrate möglichst weitgehend gereinigt und durch Spaltung die Kohlenwasserstoffe isoliert. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Produkte.

No.	Brutto-Formel	Smpt. oder Sdpt.	Pikrat	Styphnat	Trinitrobenzolat
I	C ₁₀ H ₁₄	Sdpt. 11 mm 70—80°	86°		202—203°
II	C ₁₂ H ₁₂	97°	132°	159°	151—152°
III	C ₁₃ H ₁₄	Sdpt. 12 mm 136—138°	130°	156—157°	147°
IV	C ₁₈ H ₁₄ O	154°	Naphtholäther: Smpt. 89—90°		
V	C ₁₄ H ₁₆	116°	154°	164°	
VI	C ₂₅ H ₂₄	143°	206°	220°	221°
VII	C ₂₄ H ₁₈ ⁸⁾	306°			

Zu den einzelnen Substanzen ist folgendes zu sagen:

C₁₀H₁₄. Von *Ruzicka* und *Brünger* ⁶⁾ wurde der Kohlenwasserstoff durch Oxydation in die 1, 2, 3, 4-Benzoltetrecarbonsäure übergeführt. Es handelt sich demnach beim Dehydrierungsprodukt um das 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol (I).

⁵⁾ L. Ruzicka, H. Brünger, R. Egli, L. Ehmann, M. Furter und H. Hösli, *Helv.* 15, 431 (1932).

⁶⁾ L. Ruzicka, H. Brünger, R. Egli, L. Ehmann und M. W. Goldberg, *Helv.* 15, 1496 (1932).

⁷⁾ L. Ruzicka, H. Hösli und L. Ehmann, *Helv.* 17, 442 (1934).

⁸⁾ Vergl. L. Ruzicka und K. Hofmann, *Helv.* 20, 1155 (1937).

$C_{12}H_{12}$. Der Kohlenwasserstoff wurde aus der Fraktion, die bei 120—130^o/12 mm siedet, als Pikrat ausgefällt und das regenerierte Produkt über Natrium destilliert. Es erwies sich als identisch mit 2,7-Dimethylnaphthalin⁹⁾ (II).

$C_{13}H_{14}$. Aus der nächsten Fraktion konnte das schon lange bekannte Sapotalin isoliert werden. Durch die Synthese von *Ruzicka* und *Ehmann*¹⁰⁾ steht die Konstitution als 1, 2, 7-Trimethylnaphthalin fest (III).

$C_{13}H_{14}O$. Bei den angewendeten Temperaturen um 350^o ist es erstaunlich, daß die Oxygruppen aus dem Molekül nicht quantitativ entfernt werden. Dem entstehenden Naphthol kommt eine wichtige Rolle zu. Da es bei der Dehydrierung von Hederagenin, Betulin, α - und β -Amyrin und Oleanolsäure ebenfalls aufgefunden wurde, so ergibt die Synthese dieses Produktes den Bindungsort der sekundären Hydroxylgruppe bei den erwähnten Triterpenen und im Falle der Sia- und Sumaresinolsäure den Sitz der einen der beiden Oxygruppen. Zum einwandfreien Vergleich dieses Naphthols, dem den Analysenresultaten nach die Formel $C_{13}H_{14}O$ zukommt, ist es von ausschlaggebender Wichtigkeit, daß Pikrate und Trinitrobenzolate von Naphthalinderivaten mit nahe beieinanderliegenden Schmelzpunkten meist keine Schmelzpunktsdepressionen zeigen. Wohl aber ist das der Fall bei Styphnaten.

Zur Identifikation wurde das Naphthol der Zinkstaubdestillation unterworfen. Der entstandene Kohlenwasserstoff erwies sich als Agatalin. (1, 2, 5-Trinethylnaphthalin)¹¹⁾. Für das Dehydrierungsnaphthol kam also ein Oxy-1, 2, 5-trimethylnaphthalin in Frage. Durch Synthese ließ sich die Identität mit 1, 2, 5-Trimethyl-6-oxy-naphthalin (IV) nachweisen¹²⁾.

Das Oxynaphthalin läßt sich aus dem Dehydrierungsgemisch am besten so isolieren, daß man die entsprechende Fraktion der Rohdestillation (0,3 mm, 150—160^o) mit 1-n Natronlauge auszieht und nach dem Ansäuern ausäthert¹²⁾.

⁹⁾ Weissenberger und Kruber, B. 52, 355 (1919).

¹⁰⁾ Helv. 15, 140 (1932).

¹¹⁾ Helv. 19, 1399 (1936).

¹²⁾ Helv. 20, 797 (1937).

$C_{14}H_{16}$. Durch wiederholte Destillation der Fraktion 115 bis 125° (0,3 mm) konnte dieser Kohlenwasserstoff so stark angereichert werden, daß sich beim Stehen Kristalle abscheiden. Kohlenwasserstoff, Pikrat, Styphnat und Trinitrobenzolat ergaben mit den entsprechenden Derivaten aus 1, 2, 5, 6-Tetramethylnaphthalin¹³⁾ (V) keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{25}H_{24}$. Bei der Dehydrierung von Sumaresinol- und Siarésinolsäure gelang es ferner, einen bei 143° schmelzenden Kohlenwasserstoff zu isolieren¹⁴⁾, der ein unbeständiges Dipikrat, Ditrinitrobenzolat und Di-styphnat lieferte. Die Analysen deuten auf einen Körper der Zusammensetzung $C_{25}H_{24}$ hin. Bis jetzt gelang die Konstitutionsaufklärung dieses Produktes nicht.

$C_{24}H_{18}$. Die höchst siedenden Anteile der Dehydrierung zeigten nach der Destillation Ansätze zur Kristallisation. Die Isolierung des rohen Kohlenwasserstoffs bietet wegen seiner Schwerlöslichkeit keine Schwierigkeiten, hingegen ergibt die Reinigung zur Analyse wegen hartnäckig anhaftenden Selenresten große Verluste. Am schnellsten führt wiederholtes Umkrystallisieren aus Pyridin mit abwechselndem Sublimieren zum Ziele. Der gereinigte Kohlenwasserstoff, der auch aus verschiedenen andern Triterpenen erhalten werden konnte¹⁵⁾, schmilzt bei 306° . Die Analysen stimmen im allgemeinen besser auf die Formel $C_{25}H_{20}$, es gelang aber *Ruzicka* und *Hofmann*¹⁶⁾ durch Vergleich mit dem synthetisch bereiteten 1,8-Dimethylpicen (VII) die Identität sicherzustellen. Durch die Aufklärung dieses letzten Dehydrierungsproduktes ist zugleich das hypothetische Picengerüst der Triterpenklasse bewiesen.

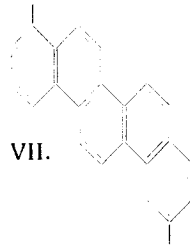
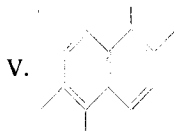
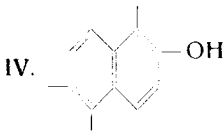
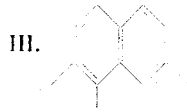
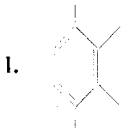
¹³⁾ Ruzicka und Mörgeli, *Helv.* **15**, 314 (1932).

¹⁴⁾ *Helv.* **15**, 434 (1932). — *Helv.* **15**, 1496 (1932).

¹⁵⁾ *Helv.* **15**, 432 (1932). — *Helv.* **17**, 450 (1934). — *Helv.* **20**, 791 (1937).

¹⁶⁾ *Helv.* **20**, 1155 (1937).

Zusammenstellung der Dehydrierungsprodukte

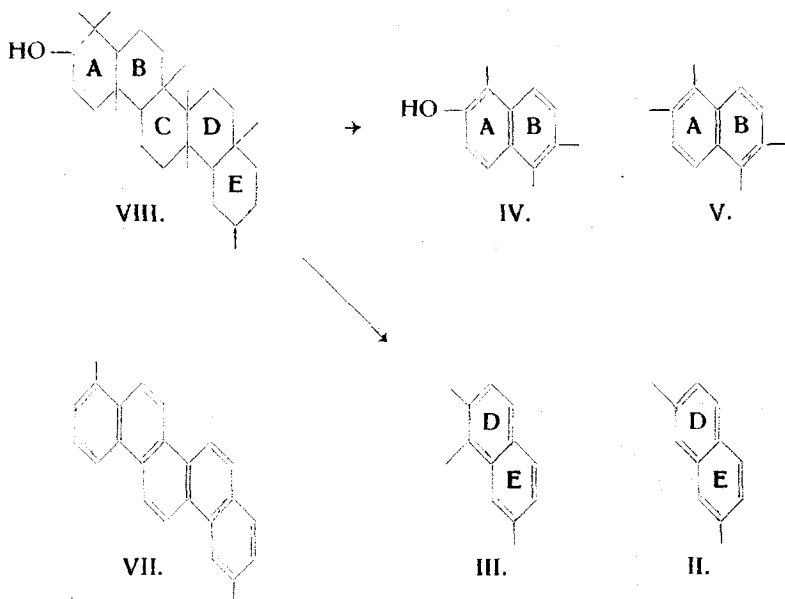


Die Ergebnisse der Dehydrierung haben nun wohl das aromatische Grundskelett der Triterpene im allgemeinen erkennen lassen. Durch sinnreiche Kombination aller aufgefundenen Stücke läßt sich sogar noch die Lage der einen Oxygruppe bei Sia- und Sumaresinolsäure feststellen. Eine präzisierete Vorstellung vom Bau des Moleküls wird aber erst möglich durch Anwendung des zweiten Hilfsmittels der Konstitutionsaufklärung der höheren Terpenverbindungen, der Isoprenregel. Bei allen bis jetzt aufgeklärten Mono-, Sesqui- und Diterpenen sowie bei den mit diesen Körperklassen verwandten Carotinoiden läßt sich das Molekül, rein schematisch, in zum Teil regelmäßig, zum Teil unregelmäßig aneinander gefügte Isoprenreste aufteilen. Wenn man diese äußerst fruchtbare Hypothese auf die Triterpene anwendet, so kommt man, nach Kenntnis der Lage von den bei der Dehydrierung nicht abgespaltenen Seitenketten, zu einem Bild über die verschiedenen Möglichkeiten der Verteilung der übrigen Seitenketten an den Brückenkohlenstoffatomen.

Auf Grund der oben aufgeführten Dehydrierungsprodukte, sowie unter Berücksichtigung zahlreicher Erfahrungen beim oxydativen Abbau mit und ohne Sprengung des pentacyclischen Ring-systems haben *Ruzicka, Goldberg* und *Hofmann*¹⁷⁾ ein vorläu-

¹⁷⁾ Helv. 20, 325 (1937).

figes Formelbild (VIII) aufgestellt, das alle Dehydrierungsergebnisse zwangslos erklärt.

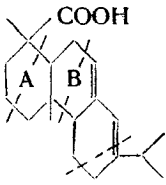


Diese Formulierung wurde besonders durch Untersuchungen an der Oleanolsäure¹⁸⁾ und an den Amyrinen¹⁹⁾ nahegelegt. Bemerkenswert ist an der aufgestellten Formel die Konstitution der Ringe A und B. Diese beiden Ringe, die mit sehr großer Wahrscheinlichkeit als gesichert betrachtet werden können²⁰⁾, stimmen in ihrem Aufbau genau mit dem entsprechenden Molekülteil der Diterpene überein.

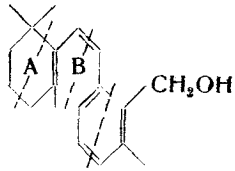
¹⁸⁾ L. Ruzicka und K. Hofmann, *Helv.* **19**, 114 (1936).

¹⁹⁾ L. Ruzicka, H. Schellenberg und M. W. Goldberg, *Helv.* **20**, 791 (1937).

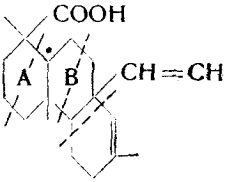
²⁰⁾ Vergl. eine Zusammenfassung von L. Ruzicka, *Chem. u. Ind.* **56**, 119 (1937).



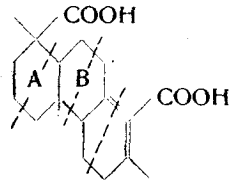
Abietinsäure



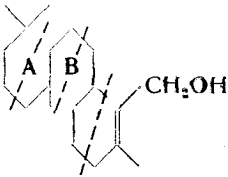
Vitamin A



Dextropimarinsäure



Agathendisäure



Phytol



Triterpen-Grundskelett

Funktion der Sauerstoffatome und der Doppelbindung

1. Sumaresinolsäure

a) Carboxylgruppe und Doppelbindung

Reinitzer hat zum ersten Mal den sauren Charakter der Sumaresinolsäure erkannt. Nach ihm gelang es *Lieb* und *Zinke*, das Natriumsalz, sowie den Methyl- und Äthyl-Ester herzustellen. Von *Hösli*¹⁾ wurde auf die schwere Verseifbarkeit der Ester aufmerksam gemacht. Es gelang ihm erst mittelst Claisen'scher Lauge bei 200° die Esterbindung zu spalten. Dieses Verhalten ist von andern Triterpensäuren her bekannt und deutet auf tertiäre, stark gehinderte Stellung des Carboxyls hin. *Winterstein* wies nach, daß mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung auftritt, was auf die Anwesenheit von Doppelbindungen hinweist. Es gelang aber niemals, durch katalytische Hydrierung den ungesättigten Charakter der Säure oder ihrer Derivate nachzuweisen. Dieses träge Verhalten der Doppelbindung ist ebenfalls durchaus analog zu den übrigen Triterpensäuren und den Amyrinen.

Wie *Winterstein* und Mitarbeiter bei andern Triterpensäuren zeigten²⁾, ist nach Entfernung der Carboxylgruppe die Hydrierung der ungesättigten Alkohole möglich. Von *Hösli*³⁾ wurde daher eine Decarboxylierung der Sumaresinolsäure angestrebt. Die isolierten amorphen Produkte konnten, zufolge ihrer außerordentlichen Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln, nicht kristallisiert erhalten werden.

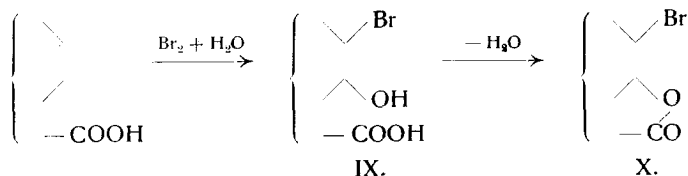
¹⁾ Diss. 1935, Zürich E. T. H.

²⁾ Z. f. physiol. Chem. 199, 75 (1935).

³⁾ s. Fußnote 1.

Zum quantitativen Nachweis von Doppelbindungen hat *Winterstein* ferner die Titration mit Benzopersäure herangezogen ⁴⁾, aber schon *Ruzicka* und *Frank* ⁵⁾ zeigten am Beispiel der Dextropimarsäure, daß die Resultate durch Dehydrierungserscheinungen getrübt werden können. Zum mindesten müssen also die Oxyde nach präparativen Methoden gefaßt werden. *Hösli* beobachtete bei der Oxydation mit Benzopersäure einen deutlichen Unterschied je nach der Konzentration des angewandten Oxydationsmittels. Verdünnte Lösungen ergaben Werte, die gut auf eine Doppelbindung stimmen, während bei höhern Konzentrationen genau doppelte Werte erhalten wurden. Es gelang aber in beiden Fällen nicht, das Oxydationsprodukt in kristalliner Form zu isolieren. Bei Annahme von zwei Doppelbindungen und der Bruttoformel $C_{30}H_{48}O_1$ würde sich ein tetracyclisches Gerüst ergeben. Wie aber schon im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, kann bei der Selen-Dehydrierung ein Dimethylpicen isoliert werden; es ist demnach pentacyclischer Bau mit einer Doppelbindung wahrscheinlicher.

Die relative Lage der Doppelbindung zur Carboxylgruppe konnte *Winterstein* ⁶⁾ mit Hilfe des Bromlactons näher präzisieren. Wie Oleanolsäure, Hederagenin und Siaresinolsäure gibt die Sumaresinolsäure in alkalischer Lösung mit Brom ein Bromlacton (X). In Analogie zu den Jodlactonen aus β, γ - und γ, δ -ungesättigten Säuren von *Bougault* ⁷⁾ nimmt *Winterstein* folgenden Reaktionsverlauf an:



Eine ähnliche Reaktion beobachteten *Alder* und *Stein* ⁸⁾ bei der Bromierung von endo-cis-3,6-Endomethylen-*A*⁴-tetrahydrophthalsäure:

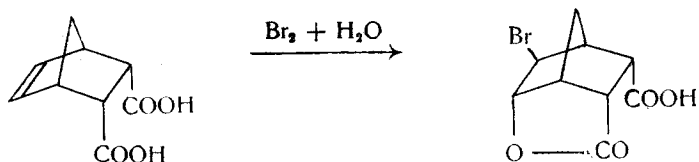
⁴⁾ Z. f. physiol. Chem. **199**, 75, 202, 229 (1931).

⁵⁾ Helv. **15**, 1294 (1932).

⁶⁾ Z. f. physiol. Chem. **199**, 37 (1931).

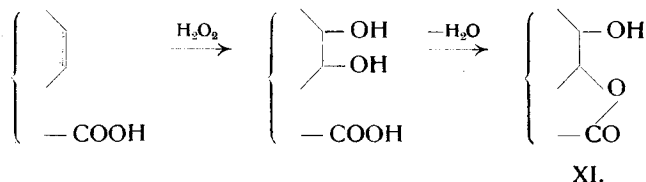
⁷⁾ Comt. rend. **139**, 864 (1904); **143**, 398 (1906).

⁸⁾ A. **504**, 216 (1933).



Ebenso, wie bei den Triterpenen ist auch hier die Anwesenheit von Spuren Wasser für den glatten Reaktionsverlauf von Wichtigkeit. — Das Zustandekommen des Bromlactons weist also für Sumaresinolsäure auf eine β, γ - oder eine γ, δ -ungesättigte Säure hin.

Eine der Bromlacton-Bildung analoge Reaktion fand *Ruzicka*⁹⁾ in der Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an die Doppelbindung unter Bildung eines Oxlactons: (XI)



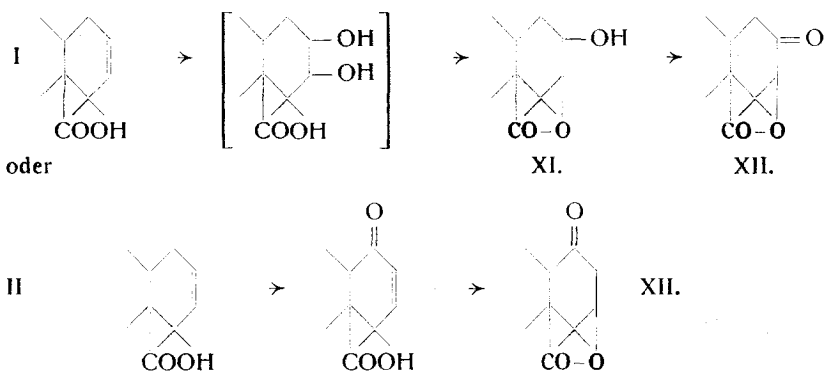
Das Perhydrol kann als solches verwendet werden, oder aber durch Ozon in verdünnter Essigsäure ersetzt werden.

Die Übereinstimmung im Verhalten von Doppelbindung und Carboxylgruppe zueinander bei Sumaresinolsäure und Oleanolsäure ergibt sich noch aus andern Reaktionen dieser Gruppierung. Das oben beschriebene Oxlacton aus Sumaresinolsäure und Perhydrol läßt sich mit Chromsäure weiter oxydieren¹⁰⁾ zu einem Neutralkörper $C_{30}H_{42}O_5$ (XII). Derselbe kann auch aus Sumaresinolsäure direkt erhalten werden. *Z. Kitasato*¹¹⁾ kam durch Oxydation von Diacetyl-hederagenin und Acetyl-oleanolsäure zu den entsprechenden Produkten und nahm einen der folgenden Reaktionswege an:

⁹⁾ Ruzicka, Hösli und Hofmann, *Helv.* **19**, 111 (1936).

¹⁰⁾ Hösli, *Diss.*, Seite 43.

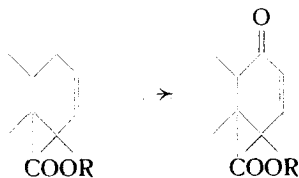
¹¹⁾ *Acta Phytochim.* **6**, 184 (1932).



Reaktionsverlauf I hat dabei den Vorteil, das intermediäre Oxy-lacton (XI) anschaulich erklären zu können. Die Identität des Keto-lactons (XII) konnte allerdings nur durch Schmelzpunkt und Drehung (charakteristischer, negativer Wert), nicht aber durch Carbonylreagentien erhärtet werden.

Dieselbe Reaktionsfolge ließ sich bei der Oxydation von Iso-diacetyl-sumaresinolsäure mit Perhydrol und Chromsäure verwirklichen¹²⁾. Einwirkung des Ersteren ergab in guter Ausbeute das Isodiacetyl-oxy-lacton, das durch Nachoxydation mit Chromsäure in das Keto-lacton übergeht, welches seinerseits aus Isodiacetyl-säure direkt mit Chromsäure erhalten wurde.

Die Oxydation von Sumaresinolsäure-methyl-ester und Iso-diacetyl-sumaresinolsäure-methyl-ester mit Chromsäure bei höherer Temperatur ergibt zwei gegen Tetranitromethan indifferente Ester (XIII), XIV), die beide um ein Sauerstoffatom reicher sind, als die Ausgangssubstanzen¹³⁾. *Z. Kitasato*¹⁴⁾ nahm bei Oleanol-säure und Heragenin folgenden Reaktionsverlauf an:



¹²⁾ Hösli, Diss., Seite 58.

¹³⁾ Hösli, Diss., Seite 49 und 60.

¹⁴⁾ Helv. 15, 431, 1496 (1931).

*Ruzicka*¹⁵⁾ zeigte später, daß die entsprechenden Körper bei Oleanolsäure und Hederagenin wirklich das für α, β -ungesättigte Ketone charakteristische Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 2500 Å ($\log \epsilon = 4,0$) zeigen.

Ferner gelang es, durch Oxydation von Isodiacetyl-sumaresinolsäure-methylester mit Perhydrol in Eisessig ein ebenfalls um ein Sauerstoffatom reicheres Oxydationsprodukt (XV) zu isolieren, das sich gegen Tetranitromethan indifferent erwies. In Analogie zum entsprechenden Produkt der Oleanolsäure handelt es sich dabei nach *Ruzicka* und *Cohen*¹⁶⁾ um den Isodiacetyl-keto-dihydro-sumaresinolsäure-methylester. Weder von den oben beschriebenen α, β -ungesättigten Ketonen (XIII) (XIV), noch vom zuletzt genannten Keto-dihydroprodukt (XV) ließen sich mit Ketonreagentien Derivate erhalten.

Es ergibt sich also aus diesen Reaktionen, daß die Atomgruppierung an Doppelbindung und Carboxylgruppe bei der Sumaresinolsäure weitgehend übereinstimmt mit derjenigen der Oleanolsäure und somit auch von Hederagenin und Gypsogenin:

1. Mit Tetranitromethan Gelbfärbung: Anwesenheit einer Doppelbindung; nicht in α, β -Stellung zu COOH.
2. Mit Brom + Wasser Bromlactonbildung: Doppelbindung in β, γ - oder γ, δ -Stellung zur Carboxylgruppe.
3. Mit Wasserstoffperoxyd oder Ozon + Essigsäure Oxy-lactonbildung.
4. Mit Chromsäure Ketolacton-bildung (identisch mit Ketolacton aus Oxy-lacton und Chromsäure).
5. Methyl-ester gibt mit Chromsäure in der Wärme α, β -ungesättigtes Keton.
6. Methyl-ester gibt mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig Keto-dihydro-methylester.

Zur Erklärung der beschriebenen Oxydationsprodukte wurden von verschiedenen Arbeitskreisen folgende Formulierungen vorgeschlagen¹⁷⁾:

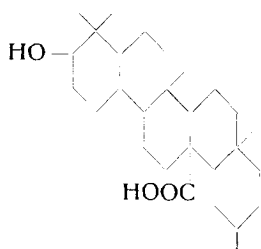
¹⁵⁾ Helv. **16**, 341 (1932).

¹⁶⁾ Helv. **20**, 804 (1937).

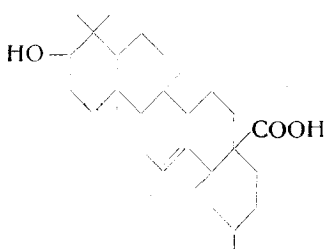
¹⁷⁾ Vergl. Helv. **21**, 1735 (1938).

Ruzicka¹⁸⁾

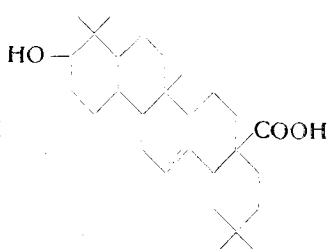
Säure



Beynon, Sharples und Spring¹⁹⁾

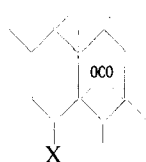
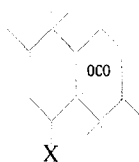
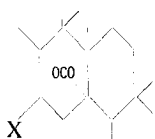


R. D. Haworth²⁰⁾

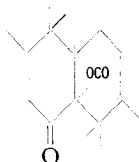
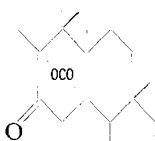


Bromlacton X = Br (X)

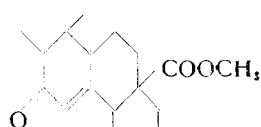
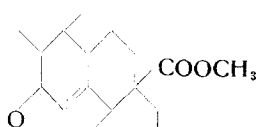
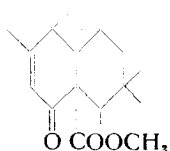
Oxylacton X = OH (XI)



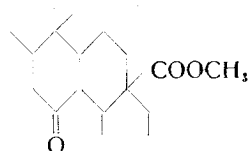
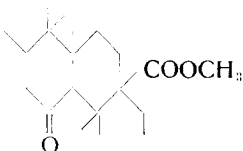
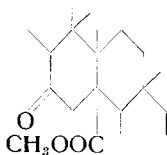
Ketolacton (XII)



α, β -ungesättigtes Keton (XIII) und (XIV)



Ketodihydro-methylester (XV)

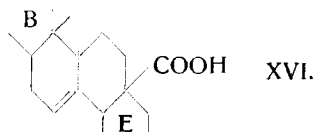


¹⁸⁾ Helv. **21**, 1371 (1938) und Helv. **20**, 325 (1937).

¹⁹⁾ Soc. **1938**, 1233 (vergl. Helv. **21**, 1378 (1938)).

²⁰⁾ Annual Reports on the Progress of Chemistry 1937. London.

Neuerdings ²¹⁾ hat nun auch *Ruzicka* auf Grund verschiedener Überlegungen die alte Formel betreffs Formulierung der Verhältnisse von Doppelbindung und Carboxylgruppe bei der Oleanolsäure im Sinne der *Haworth*'schen Variante abgeändert, sodaß damit auch für die Sumaresinolsäure als wahrscheinlichster Ausdruck der betreffenden Konstitutionsverhältnisse folgendes angesehen werden kann (XVI):



b) Die Hydroxylgruppen

Die Funktion der zwei außer der Carboxylgruppe noch vorhandenen Sauerstoffatome konnte durch *Winterstein* ²²⁾ näher präzisiert werden. Die Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach Zerewitinoff ergab bei Sumaresinolsäure-methylester die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen. Allerdings gelang es mit den früher bekannten Methoden zur Acetylierung von Hydroxylgruppen (Acetanhydrid, Acetanhydrid-K-Acetat, Acetylchlorid-Pyridin, Keten) nicht, ein verestertes Produkt zu gewinnen. Erst die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Pyridin ²³⁾ ergab eine Monoacetylverbindung (XVII) ²⁴⁾. Die zweite Hydroxylgruppe läßt sich mittels dieser Methode auch beim Erhitzen nicht verestern. Erst nach der isomerisierenden Einwirkung von Mineralsäure ist das entstehende Produkt in eine Diacetylverbindung überführbar.

Behandelt man Acetyl-sumaresinolsäure-methylester, gelöst in Essigsäure, mit Chlorwasserstoffgas, so spaltet sich die zweite

²¹⁾ Ruzicka, Cohen, Furter und van der Sluys-Veer, *Helv.* **21**, 1735 (1938).

²²⁾ *Z. f. physiol. Chem.* **202**, 208 (1931).

²³⁾ Nach Bergmann und Fischer.

²⁴⁾ Hösli, *Diss.*, Seite 37.

Hydroxylgruppe in Form von Wasser ab und es entsteht Acetyl-anhydro-sumaresinolsäure-methylester (XVIII). Dasselbe Produkt erhält man direkt aus Sumaresinolsäure-methylester, ebenfalls unter dem Einfluß von Essigsäure und Chlorwasserstoff. Ein dritter Weg führt über ein Bromlacton. Bei der Bromierung von Sumaresinolsäure in Chloroform entsteht unter dem wasserabspaltenden Einfluß der gebildeten Halogenwasserstoffsäure das Anhydro-Bromlacton, das nach dem Acetylieren, Debromieren und Verestern den obigen Acetyl-anhydro-ester ergibt²⁵⁾. Die mittelst Tetranitromethan nachweisbare Doppelbindung läßt sich weder hydrieren, noch durch Oxydbildung mittelst Benzopersäure näher charakterisieren.

Ebenfalls unter dem isomerisierenden Einfluß von Mineralsäure entsteht bei der Behandlung von Acetyl-sumaresinolsäure-methylester mit Acetanhydrid und Chlorwasserstoff der Isodiacetyl-methylester²⁶⁾ (XIX). Auch dieses Diacetat läßt sich über ein entsprechendes Bromlacton herstellen: die Bromierung von Sumaresinolsäure in Acetanhydrid ergibt das Isodiacetyl-bromlacton, das über die freie Säure in den oben beschriebenen Methylester verwandelt werden kann. Auffallend bei diesen Diacetylverbindungen ist die verschieden leichte Verseifbarkeit der Acetylgruppen. Während die eine Gruppe durch kurzes Erwärmen mit 1-n alkoholischer Kalilauge quantitativ verseift wird (XX), braucht die andere eine Kochdauer von 48 Stunden mit mindestens 2-n Lauge. Dieselbe Abstufung zeigt der Isodiacetyl-ketodihydro-methyl-ester (XIV). Die schwerer verseifbare Acetylgruppe läßt sich dabei nur unter gleichzeitiger Methylesterverseifung entfernen. Diese relativ leichte Verseifbarkeit der Estergruppe am sonst so außerordentlich gehinderten Carboxyl zeigt, in Übereinstimmung mit den entsprechenden Versuchen bei der Oleanolsäure, den lockernden Einfluß der benachbarten Carbonylgruppe²⁷⁾. Sehr bemerkenswert und nicht leicht verständlich ist die Tatsache, daß bei der energischen Verseifung von Isodiacetyl-methylester wieder

²⁵⁾ Hösli, Diss., Seite 39, 54.

²⁶⁾ Hösli, Diss., Seite 40.

²⁷⁾ Vergl. Helv. 21, 1735 (1938).

Sumaresinolsäure-methylester isoliert werden kann, sodaß der aktivierende Einfluß der Mineralsäure eigentlich unerklärlich bleibt.

Durch die oben beschriebenen Acetylverbindungen ist sichergestellt, daß den zwei Hydroxylgruppen in der Sumaresinolsäure primärer oder sekundärer Charakter zukommen muß. Weitere Einblicke in die vorliegenden Verhältnisse gab die Oxydation mit Chromsäure. Behandelt man Acetyl-sumaresinolsäure-methylester (XVII) mit der berechneten Menge oder überschüssiger Chromsäure, so läßt sich leicht der sehr schwer lösliche Acetyl-sumaresinonsäure-methylester (XXI) vom Schmelzpunkt 286° isolieren²⁸⁾. Es gelang nicht, die gebildete Ketogruppe durch Carbo-nylreagentien oder durch katalytische Reduktion wieder in das Ausgangsprodukt umzuwandeln. Wohl aber weist das Spektrum auf das Vorliegen einer normalen Ketogruppe hin. Ferner ließ sich das Produkt durch Bromieren in ein Mono- und ein Dibromketon überführen, wobei die ursprüngliche Doppelbindung unange-griffen bleibt. Damit ist einerseits die Anwesenheit einer Keto-gruppe und andererseits die Nachbarstellung einer Methylen-gruppe zur letzteren sichergestellt. Derselbe sehr charakteristische Acetyl-sumaresinonsäure-methylester läßt sich auch auf anderen Wegen darstellen. Bei der Behandlung von Sumaresinolsäure-methylester mit der zur Oxydation von einer Oxygruppe zur Keto-gruppe berechneten Chromsäuremenge entsteht der leichtlösliche Sumaresinonsäure-methylester, der durch Acetylierung in den oben beschriebenen Körper (XXI) übergeht. Ferner läßt sich Acetyl-sumaresinolsäure-bromlacton und Sumaresinolsäure-bromlacton durch Oxydation einer Oxygruppe in das Acetyl-sumaresinon-bezw. Sumaresinonsäure-bromlacton umwandeln. Durch Debromierung und nachfolgende Veresterung lassen sich Sumaresinon-säure-methylester und dessen Acetyl-produkt gewinnen. Damit ist der sekundäre Charakter der einen Oxygruppe festgestellt.

Die zweite Hydroxylgruppe ist wesentlich schwieriger zu cha-rakterisieren. Die Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester mit überschüssiger Chromsäure führt ebensowenig zum Ziele, wie

²⁸⁾ Hösli, Diss., Seite 46.

diejenige von Sumaresinonsäure-methylester, da auch bei energischer Behandlung Ausgangsmaterial zurückgewonnen wird. Hingegen war die Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure unter Schwefelsäurezusatz erfolgreich. Neben viel Öl konnte dabei ein kristallisierter Neutralkörper der Zusammensetzung $C_{31}H_{46}O_4$ isoliert werden. Er konnte durch Monoxim- und Monosemicarbazonebildung als Keton charakterisiert werden. Bei Berücksichtigung des negativen Resultats bei Einwirkung von Carbonylreagentien auf Sumaresinonsäure-methyl-ester und der Tatsache, daß die Zerewitinoff-Bestimmung das Fehlen von aktiven Wasserstoffen beweist, ist auch für das zweite Hydroxyl der Sumaresinolsäure sekundäre Bindung bewiesen.

Auch dieses Diketon $C_{31}H_{46}O_4$ ist auf dem Umwege über das Bromlacton zugänglich. Die Oxydation von Sumaresinolsäure-bromlacton mit Chromsäure-Schwefelsäure ergibt in ziemlich guter Ausbeute neben einer Säure²⁹⁾ ein neutrales Diketon, das nach Debromierung und Veresterung den erwähnten Körper (XXII) liefert.

Daß die Isomerisierung mindestens einer Hydroxylgruppe unter Mineralsäureeinfluß notwendig ist, zeigt noch eine andere Reaktionsfolge. Durch partielle Verseifung des Isodiacetyl-sumaresinolsäure-methylester (XIX) läßt sich ein dem Acetyl-methylester isomerer Isoacetyl-sumaresinolsäure-methylester (XXIII) gewinnen. Dieser Körper wird durch Chromsäure leicht zu einem Keton (XXIV) oxydiert. Die Verbindung konnte zwar nicht kristallisiert erhalten werden, wohl aber ließ sich das Oxydationsprodukt in ein kristallisiertes Oxim oder Semicarbazone umwandeln. Auch hier ist also das eine Hydroxyl erst nach der Isomerisierung durch Schwefelsäure der Oxydation zugänglich.

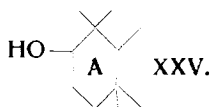
Das Semicarbazone dieses soeben beschriebenen, nicht kristallisierenden Ketons (XXIV) wurde nach Wolff-Kishner reduziert, um einen eventuellen Zusammenhang mit andern Oxysäuren der Triterpenreihe aufzudecken. Die Analysenresultate des entstandenen Produktes können aber nur unter der Annahme gedeutet werden, daß neben Elimination der Ketogruppe ein Molekül Äthylalkohol in das Triterpenmolekül eintritt. Zu derselben Annahme

²⁹⁾ Vergl. Abschnitt über Aufspaltung des Ringsystems.

führte auch die Reduktion des Semicarbazons aus dem früher beschriebenen Diketon $C_{31}H_{46}O_4$ (XXII) nach Wolff-Kishner. Daß bei der Reduktion keine weitergehende Umwandlung des Moleküls stattfindet, läßt sich dadurch zeigen, daß das zuerst beschriebene Reduktionsprodukt aus Isomonoacetyl-methylester sich durch Oxydation mit Chromsäure leicht in das zweite Produkt, zugänglich aus dem Diketon $C_{31}H_{46}O_4$, oxydieren läßt.

Durch die hier mitgeteilten Umwandlungen an den beiden Sauerstoffatomen neben der Carboxylgruppe konnte folgendes festgelegt werden:

Es wird durch die Zerewitinoff-Bestimmung nahegelegt, daß die beiden Sauerstoffatome in Form zweier Hydroxylgruppen vorliegen. Die eine davon ist in ihrer Lage durch die Dehydrierungsergebnisse festgelegt. In Analogie zu andern Triterpenen ist anzunehmen, daß sie sich leicht acetylieren läßt. In der Tat bildet sich unter relativ milden Bedingungen ein Monoacetyl-methylester vom Schmelzpunkt 227° . Die verbleibende Hydroxylgruppe läßt sich unter normalen Bedingungen nicht acetylieren. Umso erstaunlicher ist die leichte Oxydierbarkeit zu einem Keton und die Tendenz zur Wasserabspaltung. Da sich weder das Keton durch irgendwelche Carbonylreagentien nachweisen läßt, noch die Hydrierung der neuen Doppelbindung im Wasserabspaltungsprodukt möglich ist, wird die hier vorgenommene Zuordnung des acetylierbaren Hydroxyls zum Ringe A sehr wahrscheinlich gemacht, denn sowohl Keton als auch Wasserabspaltungsprodukt aus dem Hydroxyl im Ringe A zeigen bei den übrigen Vertretern mit der Kon-



figuration (XXV) nicht dieses stark gehinderte Verhalten.

Durch die Reaktionen in der Reihe der Diacetylprodukte wird dieses Resultat noch bestätigt. Es gelingt, durch partielle Verseifung des Diacetyl-methylesters den zu obigem Acetyl-methylester isomeren Ester herzustellen, der die schwer oxydierbare Hydroxylgruppe in isomerisierter Form und die ursprünglich nicht acetylierbare Oxygruppe als Acetat enthält. Das Keton aus diesem

Acetyl-methylester besitzt nun wirklich eine reaktionsfähige Carbonylgruppe, also in Übereinstimmung mit den Verhältnissen zum Beispiel bei Oleanolsäure.

Das weiter oben beschriebene Diketon $C_{31}H_{46}O_4$ besitzt ebenfalls die reaktionsfähige Carbonylgruppe des Ringes A und daneben die nicht charakterisierbare Ketogruppe von der zweiten Hydroxylgruppe her.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

- Hydroxylgruppe I im Ring A: 1. leicht acetylierbar
2. schwer oxydierbar
3. schwer dehydratisierbar
- Hydroxylgruppe II im Ring X: 1. schwer acetylierbar
2. leicht oxydierbar
3. leicht dehydratisierbar.

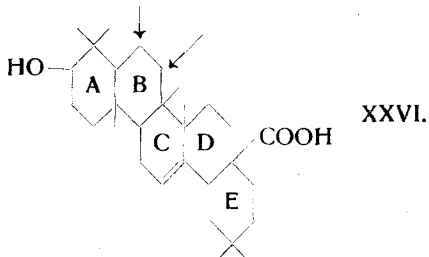
Nach Arbeiten von *Vavon* und Mitarbeitern³⁰⁾ wäre dieses Verhalten vielleicht so zu erklären, daß die Hydroxylgruppe I trans-Stellung zu dem sie hauptsächlich beeinflussenden Substituenten einnimmt, während darnach der Hydroxylgruppe II cis-Konfiguration zukäme. *Vavon* hat bei einfach substituierten monocyclischen Alkoholen gefunden, daß die cis-Form wohl schwerer acetylierbar, dafür leichter oxydierbar ist und leichter Wasser abspaltet, als die energieärmere trans-Form. Allerdings ist dabei höchst unsicher, auf welche Substituenten diese Zuordnung von cis- und trans-Form in komplizierteren Fällen zu erfolgen hat. Es ist dabei vielleicht die neuere Bezeichnung cisoid und transoid von *Miescher* und *W. H. Fischer*³¹⁾ vorzuziehen.

Über die Stellung der Hydroxylgruppe II im Molekül läßt sich vorläufig nichts Positives aussagen. Durch das Spektrum des Diketons $C_{31}H_{46}O_4$ (XXII) ist immerhin bewiesen, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Carbonylgruppen (also 1,2-Diketon und 1,3-Diketon) nicht stattfindet. Damit ist Ring A als Bindungsort ausgeschlossen. Aus Grund der weiter oben mitgeteilten Resultate über die Reaktionen von Doppelbindung und Carboxylgruppe fällt des weitem Ring C außer Betracht. Ferner konnte nie irgend eine Laktonisierungstendenz zwischen der fraglichen Hydroxylgruppe und der Carboxylgruppe festgestellt werden. Wenn man dieses

³⁰⁾ Bl. (4) 49, 937—1015 (1931).

³¹⁾ Helv. 21, 336 (1938).

negative Resultat als beweisend betrachtet, so kommt, auf Grund der *Haworth'schen* Formel, als Sitz der zweiten Hydroxylgruppe nur noch Ring B in Frage (XXVI).



c) Versuche zur oxydativen Aufspaltung des pentacyclischen Ringsystems der Sumaresinolsäure

Nach Aufklärung der funktionellen Gruppen im Molekül der Sumaresinolsäure und deren vorläufigen Festlegung nach der Formel (XXVI) sollte versucht werden, einzelne Ringe durch oxydative Eingriffe zu sprengen und so, gegenüber der Oleanolsäure, eventuell neue Ringe und Ringverknüpfungsstellen der experimentellen Untersuchung zugänglich zu machen.

1. Oxydation der Anhydroverbindungen.

Besonders aussichtsreich für einen solchen Abbau schienen die Anhydro-Verbindungen. Es sollte daher versucht werden, mittelst Superoxyd ein Diol herzustellen, das dann weiter gespalten werden könnte. Die Behandlung von Anhydro-sumaresinolsäure-Brom-lacton mit Wasserstoffperoxyd in neutralem und saurem Medium führte aber nicht zum Ziele, sondern nur zur Bildung eines Produktes, das eine neue Oxygruppe und keine Doppelbindung mehr enthält. Zum selben Produkt kommt man durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure. Sowohl Zerewitinoff-Bestimmungen als auch das Absorptionsspektrum beweisen, daß eine Ketonbildung (z. B. über eine Enolform) nicht eingetreten ist.

Es wurde, wie schon weiter vorn mitgeteilt, des weitern versucht, die Doppelbindung mit Phthalomonopersäure zu titrieren.

Eine Oxydbildung konnte dabei nicht beobachtet werden. Dagegen reagieren die Anhydroverbindungen mit Wasserstoffperoxyd unter dem Einfluß von Osmiumsäure in Äther. Die gebildeten Produkte enthalten ein Sauerstoff mehr, ergeben aber schwer deutbare Analysenwerte. Daraufhin wurde noch versucht, die Doppelbindung zu bromieren. Unter Bromwasserstoff-Entwicklung wird die einem Molekül Brom entsprechende Menge Halogen langsam aufgenommen; beim Umkristallisieren verliert die Substanz in kurzer Zeit aber wieder alles aufgenommene Halogen.

2. Debromierung des α -Brom-ketons.

Das von Hösli beschriebene α -Bromketon aus Acetyl-Sumaresinonsäure-methylester sollte am Halogen verseift werden. Das vorauszusehende Oxy-keton wäre ein wertvolles Zwischenprodukt zur Aufspaltung eines Ringes geworden. Es wurde einerseits das Brom-keton auf dem Wasserbade und später im Einschlußrohr mit 20 %iger Kalilauge, andererseits mit Kaliumacetat im Einschlußrohr bei 150° behandelt. Beide Male ließ sich das Halogen aber nicht entfernen.

3. Oxydation mit Chromsäure.

In den bisher mitgeteilten Versuchen hatte es sich erwiesen, daß ein übersichtlicher, schrittweiser Abbau über eine Dioxyverbindung oder ein Oxyketon nicht gangbar ist. Es wurde daher zu energischeren Methoden gegriffen. Aus der Literatur läßt sich ersehen, daß sich in der Triterpenchemie vor allem Chromsäure, eventuell Chromsäure mit Schwefelsäure, als gut zu gebrauchendes Oxydationsmittel erwiesen hat. Im Spezialfall der Sumaresinolsäure liegt ein großer Nachteil all dieser Oxydationen darin, daß dazu immer die Brom-lactone herangezogen werden müssen, da sonst die Verhältnisse, wegen Oxydation an der ursprünglich schon vorhandenen Doppelbindung, äußerst unübersichtlich werden. Wegen der leichten Zersetzlichkeit all dieser Produkte ergeben sich daher oft erhebliche Schwierigkeiten bei der Reinigung und der Identifikation mit bekannten Substanzen.

Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in der Kälte oder bei Steigerung der Temperatur bis zur Siedehitze führte zu keinen nennenswerten Resultaten. Es wurden dabei erhalten: aus Sumaresinolsäure-bromlacton und Acetyl-sumaresinolsäure-bromlacton die entsprechenden Sumaresinonsäurederivate, aus Sumaresinolsäure das Sumaresinonsäure-ketolacton und aus dem Methyl-ester der Keto-dihydro-sumaresinonsäure-methylester.

Erst die Anwendung von Chromsäure mit Schwefelsäurezusatz führte zu neuen Ergebnissen:

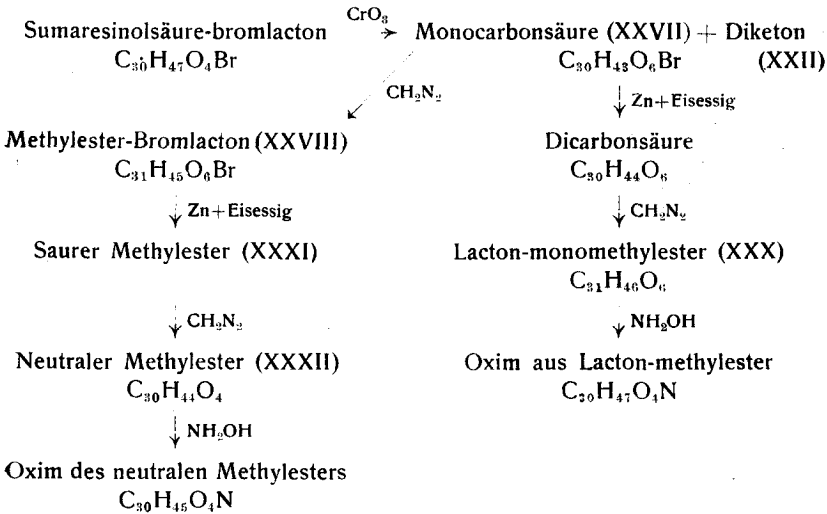
a) Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester.

Neben dem schon früher beschriebenen Diketon $C_{31}H_{46}O_4$ bilden sich bei der Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure und Schwefelsäure in wechselnden Mengen, je nach Temperatur und Dauer der Oxydation, sehr leicht lösliche Säuren, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

b) Oxydation von Sumaresinolsäure-bromlacton.

Es wurde schon weiter vorn darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Oxydation von Sumaresinolsäure-bromlacton mit Chromsäure unter Schwefelsäurezusatz neben dem neutralen Diketon (XXII) eine Säure (XXVII) in relativ guter Ausbeute gewonnen werden konnte. Analyse und Titration stimmen auf eine einbasische Säure. Damit in Übereinstimmung steht der Methoxylwert des Methylesters (XXVIII) und der Titrationswert der entbromten Säure (XXIX). Auf Grund der Analysen kann aber nicht sicher entschieden werden zwischen den Werten von C_{29} und C_{30} . Bei der Veresterung der beim Entbromen zu erwartenden Dicarbonsäure (XXIX) mit Diazomethan entsteht nicht der erwartete Dimethylester, sondern ein Monoester (XXX). Es scheint demnach, daß eine der Carboxylgruppen mit der vorhandenen Doppelbindung reagiert unter Bildung eines Lacton-monomethyl-esters. Um diese Lactonbildung zu verhindern, wurde die Bromlacton-monocarbonsäure (XXVII) sofort verestert und erst daraufhin debromiert. Der Titrationswert der entstandenen Säure (XXXI) deutet auf eine Monocarbonsäure, aber unter Verlust von Kohlen-

dioxyd, hin und das Neutralprodukt nach der Veresterung (XXXII) bestätigt diese Vermutung. Die Analysenwerte zahlreicher Versuche erlauben die Aufstellung folgender Bruttoformeln:



Eine Erklärung unter Zuhilfenahme der aufgestellten hypothetischen Formel (XXVI) läßt sich vorderhand für die erwähnten Produkte nicht geben. Immerhin scheint sichergestellt, daß einer der Ringe B, D oder E bei der Oxydation aufgespalten wurde. Ring A scheint noch intakt zu sein, da nach den Erfahrungen bei der Oleanolsäure³³⁾ bei der Oxydation mit Chromsäure-Schwefelsäure eine Dicarbonsäure entstehen müßte. Diese Dicarbonsäure scheint übrigens auf einem andern Wege zugänglich zu sein. Oxydiert man nämlich das neutrale Diketon-bromlacton, das bei der Oxydation von Sumaresinolsäure entsteht, bei 80°, so läßt sich neben viel unverändertem Ausgangsmaterial eine Säure (XXXIII) isolieren, deren Analysenwerte auf die Dicarbonsäure stimmen. Ein Oxim läßt sich daraus nicht mehr herstellen. — Ring C ist bei der oben beschriebenen Monocarbonsäure (XXVII) ebenfalls noch unangegriffen, da die Bromlacton-konfiguration nach der Oxydation immer noch vorhanden ist.

³³⁾ Ruzicka und van der Sluys-Veer, *Helv.* 21, 1371 (1938).

Die nächste Aufgabe zur Aufklärung des sauren Oxydationsproduktes wird die Selen-dehydrierung sein. Auf Grund der dabei erhaltenen dehydrierten Bruchstücke sollte es möglich sein, die Zuordnung des zweiten Hydroxyls zu einem der noch verbleibenden drei Ringe vorzunehmen.

2. Siaresinolsäure

Die Siaresinolsäure und ihre Derivate sind allgemein sehr viel schwerer löslich als die entsprechenden Produkte der Sumaresinolsäure. Die Isolierung kristallisierender Produkte ist damit bedeutend erleichtert, hingegen wird dieser Vorteil durch verschiedene Nachteile herabgemindert. Die Produkte können nur durch sehr vielmaliges Umkristallisieren in analysenreiner Form gewonnen werden und sie halten beim Trocknen hartnäckig Kristalllösungsmittel zurück. Dabei lassen sich Temperaturen über 120° zum Trocknen im Hochvakuum meist nicht anwenden, da sich die Substanzen dabei langsam zersetzen (z. B. Acetylabspaltung, leichte Gelbfärbung, kontinuierlicher lange anhaltender Gewichtsverlust).

Seit *Reinitzer*³⁴⁾ und *Zinke und Lieb*³⁵⁾ ist der Säurecharakter des Harzkörpers aus Siambenzoe bekannt. Es sind in der Literatur Methyl- und Äthylester, sowie gemischte Anhydride mit Essigsäure und mit Benzoesäure beschrieben. Wie allgemein in der Triterpenreihe sind die Ester äußerst schwer verseifbar. Die Säure sowohl als auch die Ester geben mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung. Darnach muß im Molekül mindestens eine Doppelbindung angenommen werden. Aber weder Säure noch Ester ließen sich katalytisch hydrieren. Das steht in Übereinstimmung mit einer Reihe von Beobachtungen an α - und β -Amyrin, Hederagenin, Oleanolsäure, Gypsogenin und Sumaresinolsäure, während Betulin und Lupeol der Hydrierung zugänglich sind. Hingegen ergab die Behandlung von Säure oder Methylester mit Benzopersäure ein gut charakterisiertes Oxyd³⁶⁾, das mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr zeigte.

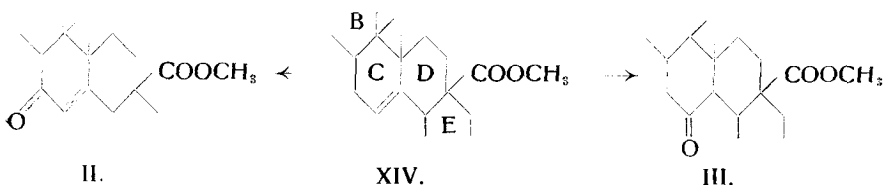
³⁴⁾ Arch. d. Pharm. **252**, 342 (1914).

³⁵⁾ M. **39**, 95, 627 (1918).

³⁶⁾ R. Egli: Diss. E. T. H. Zürich 1933. Seite 45.

Genau in Übereinstimmung mit andern Triterpensäuren gelang *Winterstein* und *Egli*³⁷⁾ ferner die Darstellung eines Bromlactons (IV). Wie schon bei der Sumaresinolsäure erwähnt, spricht diese Lactonbildung für eine β, γ - oder γ, δ -ungesättigte Säure.

Im Hinblick auf diese übereinstimmenden Resultate scheint es sehr wahrscheinlich, daß das Bauprinzip in der Gegend von Doppelbindung und Carboxylgruppe bei Sioresinol- und Sumaresinolsäure, und damit auch bei Oleanolsäure etc., in allen Einzelheiten übereinstimmt. Das konnte durch einige weitere Produkte bestätigt werden. In Analogie zu Oleanol- und Sumaresinolsäure gelingt es leicht, bei der Oxydation von Diacetyl-Sioresinolsäuremethylester (X) mit Chromsäure einen Neutralkörper (II) zu isolieren, der mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr ergibt und dessen Spektrum für das Vorliegen eines α, β -ungesättigten Ketons spricht (Max 2500 Å, $\log \epsilon = 4,0$). In weiterer Analogie konnte mit Wasserstoffperoxyd der gegen Tetranitromethan ebenfalls gesättigte Ketodihydro-methylester (III) dargestellt werden. Demnach ist die Konstitution des C-Ringes und die relative Lage der Carboxylgruppe zur Doppelbindung, wie sie im hypothetischen Gerüst (XIV) von *Haworth* vorgeschlagen wurde, analog zu den andern Triterpensäuren.



Die zwei neben der Carboxylgruppe noch verbleibenden Sauerstoffatome wurden von *Winterstein* und *Egli*³⁷⁾ als Hydroxylgruppen angesprochen, da die Zerewitinoff-Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome bei der freien Säure stets auf drei, bei den Estern auf zwei aktive Atome hinwies.

Mit Acetanhydrid-Pyridin konnte wirklich auch leicht ein Monoacetyl-methylester (V) erhalten werden, während die zweite

³⁷⁾ Z. f. physiol. Chem. **202**, 207 (1931).

Hydroxylgruppe der Acetylierung mit diesem Mittel auch in der Hitze widerstand. In Analogie zur Sumaresinolsäure gelang die Veresterung der zweiten Hydroxylgruppe durch Behandeln mit Acetanhydrid und Salzsäure-Gas. Bei der Verseifung dieses Diacetates (X) ließ sich die bei der Sumaresinolsäure aufgefundene abgestufte Verseifungsgeschwindigkeit in verstärktem Maße konstatieren. Während die eine Acetylgruppe in kurzer Zeit durch 1-n Kalilauge quantitativ entfernt wird, ist auch bei 48stündigem Kochen mit 2-n Lauge die zweite Estergruppe nicht abzuspalten.

Es wurde nun darauf hingearbeitet, die beiden Hydroxylgruppen durch oxydative Eingriffe näher zu charakterisieren und eventuell im Molekül festzulegen. Wie bei der Sumaresinolsäure konnte auch hier eine ausgeprägte Selektivität der Oxygruppen gegen Oxydantien festgestellt werden. Die Oxydation von Siaresinolsäure-methylester (I) mit Chromsäure mit und ohne Schwefelsäurezusatz in der Kälte ergab einen Neutralkörper mit noch einer Oxygruppe (Zerewitinoff), den sogenannten Siaresinonsäure-methylester (VI). Wie *Egli*³⁸⁾ zeigte, läßt sich die Ketogruppe als Oxim und Semicarbazon charakterisieren. Das Spektrum zeigt das für Ketogruppen charakteristische Maximum bei 2900 Å ($\log \epsilon = 1,7$). Die nach Zerewitinoff nachgewiesene Oxygruppe läßt sich mit Acetanhydrid-Pyridin nicht mehr acetylieren. Es muß also entweder die vorher leicht veresterbare Oxygruppe angegriffen worden sein oder aber die noch freie Hydroxylgruppe wird durch die Ketogruppe in irgend einer Weise in Mitleidenschaft gezogen.

Der Siaresinonsäure-methylester (VI) wurde nun einer Weiteroxydation mit Chromsäure-Schwefelsäure unterworfen. Es bildet sich dabei aber nicht das gewünschte Diketon, sondern neben nicht kristallisierenden sauren Anteilen wurde nach Schmelzpunkt, Mischprobe und Drehung Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Das Spektrum eines so behandelten Produktes stimmt aber nicht mehr mit dem oben angedeuteten überein.

Bei der Oxydation von Acetyl-Siaresinolsäure-methylester (VII) mit der berechneten Menge Chromsäure (= 1 Atom Sauer-

³⁸⁾ R. Egli, Diss., Seite 50.

stoff) konnte der Acetyl-Siaresinolon-säure-methylester (VIII) isoliert werden (Spektrum typisch für isolierte Ketogruppe), der bei der Verseifung einen zum Siaresinon-säure-methylester isomeren Ester (IX) ergab. Eine Ketogruppe konnte in diesen Produkten mittelst Carbonylreagentien nicht nachgewiesen werden und das Spektrum des Esters (IX) zeigte zwei nicht leicht zu deutende Maxima. (Max_1 : 2500 Å, $\log \epsilon = 3,9$; Max_2 : 3200 Å, $\log \epsilon = 2,2$). Von großer Bedeutung ist die Beobachtung, daß bei der Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin nicht mehr der Acetyl-siaresinon-säure-methylester (VIII) zurückerhalten werden kann, sondern ein dazu isomeres Acetyl-Produkt.

Ein drittes Keton (XIII) läßt sich gewinnen durch Oxydation von Isomonoacetyl-siaresinolsäure-methylester (XI). Auch hier sprechen Carbonylreagentien nicht an. Die typische schwere Verseifbarkeit der Isoacetyl-Gruppe ist dabei erhalten geblieben, da eine zweitägige Behandlung mit 2-n Kalilauge unverändertes Ausgangsmaterial zurücklieferte.

Außer den durch die Dehydrierung erhaltenen Anhaltspunkten über die Lage der Hydroxylgruppe im Molekül der Siaresinolsäure läßt sich aus den oben angeführten Versuchen keine positive Aussage machen über die genaue Lage der zweiten Oxygruppen im Molekül und deren relative Lage zum Hydroxyl des Ringes A. Für eine Diskussion der Verhältnisse ist es aber wahrscheinlich von nicht geringer Bedeutung, daß der Siaresinonsäure-methylester (VI) mit seiner stark positiven Drehung ($[\alpha]_D = +140^\circ$) in ausgesprochenem Gegensatz steht zum Siaresinolonsäure-methylester (IX) ($[\alpha]_D = -229^\circ$). Dieser einzig dastehende negative Wert (der nicht verseifte Acetyl-olon-methylester zeigt eine normale Drehung von $+107^\circ$) deutet auf einen größeren Effekt hin, als es die Verseifung einer Acetylgruppe darstellt. Man kann dabei neben einer Isomerisierung vielleicht auch eine Reaktion der freigebliebenen Oxygruppe entweder mit der Ketogruppe oder aber mit einem andern reaktionsfähigen Teil des Moleküls in Erwägung ziehen.

Experimenteller Teil

(Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.)

Sumaresinolsäure

Sumaresinolsäure-methylester.

Der Methylester wurde nach *Hösl* (Diss. Seite 35) mit Diazomethan oder Dimethylsulfat hergestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert.

4,135 mg Subst. gaben 11,62 mg CO₂ und 3,84 mg H₂O
4,068 mg Subst. gaben 11,42 mg CO₂ und 3,70 mg H₂O
3,663 mg Subst. gaben 10,295 mg CO₂ und 3,372 mg H₂O

C ₃₁ H ₅₀ O ₄	Ber.	C 76,48	H 10,36 %
	Gef.	C 76,63	H 10,39 %
		C 76,55	H 10,18 %
		C 76,64	H 10,30 %

Verseifung von Sumaresinolsäure-methylester.

Orientierende Versuche haben ergeben, daß der Methylester auch unter energischen Bedingungen nur spurenweise verseift wird.

20,779 mg Subst. wurden mit 3 cm³ alkohol. 0,5 n KOH 48 Stunden gekocht.
Es war keine Lauge verbraucht.

22,675 mg Subst. wurden mit 1,5 cm³ alkohol. 1 n KOH 110 Stunden gekocht.
Es waren 0,115 cm³ 0,1 n KOH verbraucht.

C ₃₀ H ₄₈ O ₄	Äquiv.-Gew.	Ber.	472
	„	Gef.	1971

Die totale Verseifung hat *Hösl* (Diss. Seite 37) mit Claisen-scher Lauge im Bombenrohr ausgeführt.

Acetyl-sumaresinolsäure-methylester.

Hergestellt nach der *Hösl*'schen Vorschrift (Diss. Seite 37).

$$[\alpha]_D = +40,5^{\circ} \text{ } ^1) \quad (c = 1,55; \quad a = +0,63^{\circ}).$$

Acetyl-sumaresinolsäure.

2 g trockene Sumaresinolsäure werden mit 20 cm³ reinem Acetanhydrid und 20 cm³ absolutem Pyridin 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann 24 Stunden stehen gelassen. Nachher wird zur Trockne verdampft und der schwach gelbliche Rückstand aus wässriger Essigsäure umkristallisiert. Bei sehr vorsichtigem Verdünnen mit warmem Wasser und langem Stehen kristallisiert das Acetylprodukt in langen dreikantigen Nadeln, die sehr viel Lösungsmittel enthalten. Der Schmelzpunkt ist unscharf und wechselt je nach der Dauer des Trocknens an der Luft (ca. 165—175°). Aus diesen Gründen gelang es nicht, eine analysenreine Substanz zu isolieren. Eine zusätzliche Reinigung über das Natriumsalz der Säure ergab kein wesentlich besseres Produkt (Schmelzpunkt 177—182°).

Zur Charakterisierung wurden 0,4 g lufttrockene Substanz mit Diazomethan verestert. Der erhaltene Methylester schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 225° und gab mit Acetyl-sumaresinolsäure-methylester (Smpt: 227°) einen Mischschmelzpunkt von 225°. Bei der Acetylierung der freien Sumaresinolsäure bildet sich demnach ein Mono-acetyl-derivat.

Acetyl-anhydro-sumaresinolsäure-methylester (XVIII).

1. Nach *Hösl* (Diss. Seite 39)

$$[\alpha]_D = +48^{\circ} \quad (c = 1,25; \quad a = +0,60^{\circ}).$$

2. 1 g Sumaresinolsäure-methylester wird in 15 cm³ Eisessig gelöst und während einer Stunde trockenes Salzsäuregas durchgeleitet. Nach mehrstündigem Stehen fallen Kristalle aus. Der abgenutzte Niederschlag wird aus Methanol drei mal umkristallisiert.

¹⁾ Alle Drehungen wurden in Chloroform in einem 1 dm Rohr ausgeführt.

Smpt: 174—175°. Mischprobe mit Acetyl-anhydro-methylester ebenso.

3,658 mg Subst. gaben 10,387 mg CO₂ und 3,288 mg H₂O
 4,092 mg Subst. gaben 11,66 mg CO₂ und 3,57 mg H₂O

C ₃₃ H ₃₀ O ₄	Ber.	C 77,60	H 9,88 %
	Gef.	C 77,44	H 10,05 %
		C 77,70	H 9,76 %

[α]_D = + 50° (c = 1,10; a = + 0,55°).

Isodiacetyl - sumaresinolsäure - methylester (XIX).

Hergestellt nach Angaben von *Hösli* (Diss. Seite 40).

3,519 mg Subst. gaben 9,49 mg CO₂ und 2,98 mg H₂O
 21,130 mg Subst. wurden mit 1 n KOH 92 Stunden gekocht.
 Verbraucht waren 0,675 cm³ 0,1 n KOH (Glasfaktor 20—30 %).

C ₃₅ H ₃₄ O ₆	Ber.	C 73,63	H 9,54 %	Mol.-Gew. 570,6
	Gef.	C 73,54	H 9,48 %	Äquiv.-Gew. 313,0

Isodiacetyl - sumaresinolsäure - bromlacton.

Die Angabe von *Hösli* (Diss. Seite 57) wurde etwas verbessert: Zu einer Suspension von 5 g Sumaresinolsäure in 20 cm³ Acetanhydrid läßt man eine 10 %ige eisgekühlte Brom-acetanhydridlösung zutropfen. Unter starker Erwärmung geht die Sumaresinolsäure in Lösung. Bei weiterem Bromzusatz fällt eine Substanz in verfilzten, langen Nadeln aus, und nach beendeter Bromaufnahme erstarrt das Ganze zu einem dicken Kristallbrei. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird abfiltriert. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Eindampfen eine zweite Portion gewinnen, während bei der Zersetzung des Acetanhydrids mit Methanol ein amorphes, gelbliches Produkt ausfällt, das beim Reacetylieren ebenfalls das Diacetylbromlacton liefert. Zur vollständigen Reinigung wird einige Male aus Acetanhydrid umkristallisiert: Smpt 262—264° unter schwacher Zersetzung. Der Körper reagiert neutral und erweist sich gegen Tetranitromethan gesättigt.

[α]_D = + 37,5° (c = 0,88; a = + 0,33°).

Isodiacetyl-sumaresinolsäure.

Hergestellt nach *Hösli*.

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 28,8^{\circ} \quad (c = 1,15; \alpha = + 0,33^{\circ}).$$

Versuch zur Herstellung eines Chlorids: 500 mg Isodiacetyl-sumaresinolsäure wurden

a) bei Zimmertemperatur mit 5 g Thionylchlorid versetzt und die klare Lösung 2 Stunden gekocht;

b) bei Zimmertemperatur mit 5 g Thionylchlorid 24 Stunden stehen gelassen.

c) bei Zimmertemperatur mit 5 g Thionylchlorid 4 Stunden stehen gelassen.

Das überschüssige Thionylchlorid wurde abgedampft und der Rückstand in trockenem Hexan aufgenommen. Das gelbliche Öl konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden. Mit Methanol versetzt krystallisiert bald der Methylester der Isodiacetyl-sumaresinolsäure aus, der durch Mischprobe identifiziert wurde.

Isodiacetyl-keto-sumaresinolsäure-methylester (XIV).

(Vergl. *Hösli*, Diss. Seite 60.)

Zu 3 g Sumaresinolsäure-methylester-diacetat, suspendiert in 100 cm³ Eisessig, läßt man bei Zimmertemperatur 2 g Chromsäure gelöst in 50 cm³ Eisessig zufließen. Nach 12 Stunden wird auf 80⁰ erwärmt und das Oxydationsprodukt schließlich durch Ausfällen mit Wasser gewonnen. Nach mehrmaligem Umlösen aus Acetanhydrid schmilzt der Körper bei 262—263⁰. Tetranitromethan erzeugt keine Gelbfärbung. Das Spektrum zeigt das für α, β -ungesättigte Ketone charakteristische Maximum bei 2500 Å ($\log \epsilon = 4,0$)

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 24,1^{\circ} \quad (c = 1,53; \alpha = + 0,37^{\circ}).$$

Isodiacetyl-ketodihydro-sumaresinolsäure-methylester (XV).

1,5 g Isodiacetyl-sumaresinolsäure-methylester werden auf dem Wasserbad in 50 cm³ Eisessig in Lösung gebracht. Dazu läßt

man bei 80° eine Mischung von 15 cm³ Perhydrol und 15 cm³ Eisessig langsam zutropfen. Zum Schluß wird noch eine Stunde bei derselben Temperatur belassen. Es wird nun solange heißes Wasser zugegeben, bis eine kristalline Trübung entsteht. Beim Abkühlen fällt das Oxydationsprodukt in drusigen Nadeln vollständig aus. Am besten wird aus Methanol umkristallisiert bis zum konstanten Schmelzpunkt von 181—182°.

3,839 mg Subst. gaben 10,07 mg CO₂ und 3,22 mg H₂O
 3,997 mg Subst. gaben 10,50 mg CO₂ und 3,28 mg H₂O
 11,024 mg Subst. gaben 0,34 cm³ CH₄, 0°/760 mm.
 21,128 mg Subst. wurden mit 1 n alkohol. KOH 40 Stunden gekocht. Es wurden verbraucht 1,057 cm³ 0,1 n KOH

C ₃₅ H ₅₄ O ₇	Ber.	C 71,62	H 9,28	OH 0 %	Mol.-Gew.	586,6
	Gef.	C 71,53	H 9,39	OH 2,4 %	Aquiv.-Gew.	199,9

[α]_D = - 43,9° (c = 1,87; α = - 0,82°).

Das Spektrum zeigt das für isolierte Ketogruppen charakteristische Maximum bei 2900 Å (log ε = 2,0).

Verseifung von Isodiacetyl - sumaresinolsäure-methylester:

Isomonoacetyl-sumaresinolsäure-methylester (XX).

0,5 g Diacetyl-sumaresinolsäure-methylester werden in 10 cm³ Methanol gelöst und mit 10 cm³ 2-n methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Nach einer Stunde Kochen auf dem Wasserbad wird in verdünnte Salzsäure gegossen, abfiltriert und gut neutral gewaschen. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmilzt die Substanz bei 134—135°, nachdem schon bei ca. 100° Kristalllösungsmittel unter Sintern weggeht. Zur Analyse wurde 30 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,376 mg Subst. gaben 9,26 mg CO₂ und 3,05 mg H₂O
 3,017 mg Subst. gaben 8,30 mg CO₂ und 2,67 mg H₂O
 3,70 mg Subst. gaben 1,749 mg AgJ
 20,352 mg Subst. wurden mit 1 n KOH 92 Stunden gekocht.
 Es wurden 0,462 cm³ 0,1 n KOH verbraucht. (Glasfaktor 20—30 %.)

C ₂₃ H ₃₂ O ₅	Ber.	C 74,93	H 10,01	OCH ₃ 5,86 %	Mol.-Gew.	528,6
	Gef.	C 74,83	H 10,10	OCH ₃ 6,21 %	Äquiv.-Gew.	440,5
		C 75,01	H 9,90 %			

[α]_D = + 48,0° (c = 1,73; α = + 0,83°).

Bei der energischeren Verseifung von 0,1 g Isodiacetyl-sumaresinolsäure-methylester mit 10 cm³ 2-n methylalkoholischer Kalilauge während 48 Stunden auf dem Wasserbad und Eingießen in viel Wasser konnte aus verdünntem Methylalkohol oder Benzol eine Substanz vom Schmelzpunkt 220—221^o isoliert werden. Sie ergab mit Sumaresinolsäure-methylester gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

$$[\alpha]_D = + 47,4^{\circ} \quad (c = 1,73; \alpha = - - 0,82^{\circ}).$$

Verseifung von Isodiacetyl - ketodihydro - sumaresinolsäure - methylester.

1. Isomonoacetyl-ketodihydro-sumaresinolsäure-methylester.

200 mg Diacetyl-ketodihydro-methylester werden mit 12 cm³ 1-n methylalkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbad verseift. Dann wird in verdünnte Salzsäure gegossen und der Niederschlag aus verdünntem Methanol umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umlösen sintert das Produkt stark bei 188 bis 190^o und wird opak. Es verfestigt sich dann allmählich wieder und schmilzt erneut bei 252—253^o (etwas unscharf). Nach 50-stündigem Trocknen (Gewichtskonstanz) bei 130—150^o im Hochvakuum beobachtet man zwei Schmelzpunkte: Smpt₁: 238^o, Smpt₂: 259—260^o.

3,415 mg Subst. gaben 9,12 mg CO₂ und 2,92 mg H₂O
 3,897 mg Subst. gaben 10,36 mg CO₂ und 3,28 mg H₂O
 3,866 mg Subst. gaben 10,32 mg CO₂ und 3,33 mg H₂O
 4,441 mg Subst. gaben 1,887 mg AgJ
 11,376 mg Subst. gaben 0,61 cm³ CH₄, 0^o/760 mm
 20,601 mg Subst. wurden mit 1 n alkohol. KOH 40 Stunden gekocht.
 Es wurden verbraucht 0,762 cm³ 0,1 n KOH

C₂₃H₃₂O₆ Ber. C 72,75 H 9,56 OCH₃ 5,68 OH 3,1 % Mol.-Gew. 544,4
 Gef. C 72,82 H 9,57 OCH₃ 5,61 OH 4,07 % Äquiv.-Gew. 270,0
 C 72,50 H 9,42 %
 C 72,80 H 9,64 %

2. Ketodihydro-sumaresinolsäure.

Bei der Bestimmung der Verseifungszahl bei Isodiacetyl- und Isomonoacetyl-ketodihydro-sumaresinolsäure-methylester wurde

die Beobachtung gemacht, daß pro Molekül Ester drei, resp. zwei Moleküle Lauge verbraucht wurden. Um die entstehende Ketodihydrosäure zu untersuchen, wurde eine präparative Verseifung ausgeführt.

100 mg Isodiacetyl-ketodihydro-methylester werden mit 10 cm³ 1-n methylalkoholischer Kalilauge 40 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der beim Verdünnen mit Wasser ausfallende gallertige Niederschlag wird abfiltriert, mit Lauge und gut mit Äther gewaschen und in Methanol gelöst. Die freie Säure wird aus dem Salz mit verdünnter Salzsäure freigemacht und die Lösung bis zur Trübung eingedampft. Die ausfallenden Nadelbüschel werden aus Methanol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt langsam auf 271—272^o ansteigt. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 140^o im Hochvakuum getrocknet.

3,694 mg Subst. gaben 10,052 mg CO₂ und 3,272 mg H₂O
 3,720 mg Subst. gaben 10,096 mg CO₂ und 3,180 mg H₂O
 3,833 mg Subst. gaben 10,454 mg CO₂ und 3,357 mg H₂O
 4,020 mg Subst. gaben 10,96 mg CO₂ und 3,54 mg H₂O

C ₂₀ H ₄₈ O ₅	Ber.	C 73,71	H 9,91 %
	Gef.	C 74,21	H 9,91 %
		C 74,01	H 9,57 %
		C 74,37	H 9,80 %
		C 74,35	H 9,85 %

Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure:

Sumaresinonsäure-methylester.

5 g Sumaresinolsäure-methylester werden in 300 cm³ Eisessig gelöst und unter Rühren eine Lösung von 3 g Chromsäure in 20 cm³ 50 %iger Essigsäure zugefügt. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird ein Überschuß an Chromsäure mit Methanol zerstört und das Oxydationsprodukt durch Zufügen von Wasser ausgefällt. Die gut mit 10 %iger Essigsäure gewaschene Substanz wird in Methanol aufgenommen. Beim Eindampfen scheidet sich der Körper in feinen Nadelbüscheln ab. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich, außerdem

hält sie hartnäckig Kristalllösungsmittel zurück. Die Bildung stark unterkühlter Lösungen verhindert man durch Bereithalten von Impfkristallen. Smpt: 204—206°.

Oxydation von Acetyl-sumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure:

Acetyl-sumaresinonsäure-methylester (XXI).

Die Vorschrift von *Hösli* wurde etwas abgeändert:

200 mg Acetyl-methylester werden in 10 cm³ Eisessig gelöst und mit 38 mg Chromsäure (= 1,5 Atome Sauerstoff) in 4 cm³ Eisessig versetzt. Nach sehr kurzer Zeit kristallisiert der schwerlösliche Acetyl-sumaresinonsäure-methylester aus. Eine Spur unverbrauchte Chromsäure wird mit Methanol zerstört und der gesammelte Niederschlag aus Methanol unter Chloroform-Zusatz umkristallisiert. Smpt: 285—286°.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110° im Hochvakuum getrocknet.

4,088 mg Subst. gaben 11,30 mg CO₂ und 3,52 mg H₂O

C ₃₃ H ₅₀ O ₅	Ber.	C 75,23	H 9,57 %
	Gef.	C 75,38	H 9,64 %

$[\alpha]_D = +44,9^\circ$ ($c = 1,47$; $a = +0,66^\circ$).

Das Spektrum zeigt das für Ketogruppen charakteristische Maximum bei 2900 Å ($\log \epsilon = 1,8$).

Acetyliert man den bei der Oxydation aus Sumaresinolsäure-methylester erhaltenen Sumaresinonsäure-methylester in der Hitze mit Acetanhydrid, so erhält man ein Produkt, das identisch ist mit dem oben beschriebenen Körper. Smpt: 285—286°. Mischschmelzpunkt ebenso.

$[\alpha]_D = +44,4^\circ$ ($c = 0,90$; $a = +0,40^\circ$).

Sumaresinonsäure-bromlacton.

Durch Oxydation von Sumaresinolsäure-bromlacton mit Chromsäure:

15 g Sumaresinolsäure-bromlacton (hergestellt nach *Hösli*, Diss. Seite 52) werden in 150 cm³ Eisessig gelöst. Dazu gibt man

in der Kälte 2,2 g Chromsäure (= 1,3 Atome Sauerstoff), gelöst in wenig Wasser und 50 cm³ Eisessig. Nach 24stündigem Stehen ist alle Chromsäure verbraucht und das Oxydationsprodukt kann als weiße Substanz direkt abgesaugt werden. Zum Umkristallisieren löst man den Körper am besten in Chloroform, gibt Methylalkohol zu und dampft das Chloroform mehrere Male ab. Feine Nadeln vom Smpt 249—250⁰ (Zers.). Vergl. auch *Hösli*, Diss. Seite 52.)

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 47,5^{\circ} \quad (c = 1,01; \quad a = + 0,48^{\circ}).$$

Acetat: In der üblichen Weise wird das Sumaresinonsäurebromlacton mit Acetanhydrid und Pyridin in der Kälte acetyliert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Acetanhydrid umkristallisiert: derbe Nadeln vom Smpt 257—258⁰ unter Zersetzung. (Vergl. *Hösli*, Diss. Seite 52.)

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 55,5^{\circ} \quad (c = 1,02; \quad a = + 0,57^{\circ}).$$

Um zu stärker oxydierten Produkten zu gelangen, wurde Sumaresinolsäure-bromlacton mit einem Überschuß von Chromsäure bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Es konnte aber immer nur Sumaresinonsäure-bromlacton isoliert werden. Höhere Temperatur ergibt wohl eine niedrigere Ausbeute an kristallisierendem Produkt. Aus dem öligen Rest konnte aber auch nach Debromieren und Methylieren keine weitere Substanz gewonnen werden.

Clemmensen - Reduktion von Acetyl-sumaresinonsäure - methylester: Acetyl - sumaresinonsäure-lacton.

1,7 g Acetyl-sumaresinonsäure-methylester werden in 100 cm³ Eisessig in der Hitze gelöst. Dazu gibt man 15 g amalgamierte Zinkwolle und leitet bei Siedehitze 4 Stunden Salzsäuregas ein. Die erhaltene Lösung wird nun auf die Hälfte eingedampft und das Reaktionsprodukt mit viel Wasser ausgefällt. Es kann aus Methylalkohol umkristallisiert werden. Die gut ausgebildeten Nadeln schmelzen bei 324—326⁰ nach vorherigem Sintern von 306⁰ an.

Zur Analyse wurde 10 Stunden bei 120⁰ im Hochvakuum getrocknet.

3,622 mg Subst. gaben 9,99 mg CO₂ und 3,04 mg H₂O
 5,079 mg Subst. gaben kein AgJ

C ₃₂ H ₄₈ O ₅	Ber. C 74,95	H 9,44 %
	Gef. C 75,22	H 9,39 %

[α]_D = + 4,6° (c = 2,19; α = + 0,10°).

Ein Versuch mit Sumaresinonsäure-methylester ergab beim Einleiten des Salzsäuregases in den Eisessig die Bildung des acetylierten Produktes und wie oben das Acetyl-sumaresinonsäure-lacton.

Verseifung: 90 mg Acetyl-sumaresinonsäure-lacton werden mit 5 cm³ 1-n alkoholischer Kalilauge 1/2 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen bilden sich Kristalle, die sich aus Methanol mit wenig Wasserzusatz umkristallisieren lassen. Das Verseifungsprodukt ist, ebenso wie das obige Acetyl-lacton, in Lauge nicht löslich. Es läßt sich im Hochvakuum bei 180° sublimieren und schmilzt dann über 370°.

3,658 mg Subst. gaben 10,28 mg CO₂ und 3,25 mg H₂O

C ₃₀ H ₄₆ O ₄	Ber. C 76,53	H 9,86 %
	Gef. C 76,63	H 9,94 %

Die Lactonisierung von Acetyl-sumaresinonsäure-methylester läßt sich auch direkt erzielen: 200 mg Acetyl-methylester werden in 4 cm³ Eisessig gelöst und langsam 2 cm³ konzentrierte Salzsäure zugegeben und 20 Stunden gekocht. Die resultierende Lösung wird in Wasser gegossen und der Rückstand aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt und Mischprobe wie oben 324—326°.

Oxydation von Isomonoacetyl - sumaresinolsäure-methylester (XX) zum Keton (XXIV).

500 mg Isomonoacetyl-sumaresinolsäure-methylester (XX) werden in 10 cm³ Eisessig gelöst und dazu 100 mg Chromsäure (entsprechend 1,5 Atome Sauerstoff) in 5 cm³ Eisessig gegeben. Die Chromsäure wird sofort verbraucht und das Oxydationsprodukt kann nach einer halben Stunde mit Wasser ausgefällt werden. Es konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Auch die Oxydation mit einem Überschuß an Chromsäure ergab dasselbe, außerordentlich leichtlösliche Produkt.

Oxim: 100 mg des Oxydationsproduktes (XXIV) werden mit 100 mg Hydroxylaminchlorhydrat und 150 mg Kaliumacetat in 7 cm³ Alkohol während drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die heiße Lösung wird filtriert und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten kristallisieren Nadeln aus, die sich aus Methanol umkristallisieren lassen. Smpt: 151—152⁰ (Zersetzung). Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 100⁰ im Hochvakuum getrocknet.

3,734 mg Subst. gaben 9,60 mg CO₂ und 2,97 mg H₂O
Gef. 70,11 % C 8,90 % H

Es wurde nochmals 20 Stunden bei 120⁰ getrocknet.

3,766 mg Subst. gaben 9,78 mg CO₂ und 3,06 mg H₂O
3,551 mg Subst. gaben 0,088 cm³ N (20⁰/728)
3,931 mg Subst. gaben 0,098 cm³ N (21⁰/728)

C ₃₃ H ₅₁ O ₅ N·H ₂ O	Ber. C	70,80	H 9,54	N 2,50 %
	Gef. C	70,83	H 9,09	N 2,76 %
				N 2,77 %

Semicarbazon: In gewohnter Weise wurde das Semicarbazon hergestellt. Umkristallisiert aus Äthylalkohol in Nadeln vom Smpt 216—218⁰ (Zersetzung).

Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 100⁰ im Hochvakuum getrocknet.

3,762 mg Subst. gaben 9,650 mg CO₂ und 3,124 mg H₂O
4,354 mg Subst. gaben 0,286 cm³ N (22⁰/722)
3,668 mg. Subst. gaben 0,247 cm³ N (22⁰/720)

C ₃₄ H ₅₃ O ₅ N ₃	Ber. C	70,02	H 9,15	N 7,20 %
	Gef. C	69,95	H 9,29	N 7,22 %
				N 7,38 %

Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure zum Diketon (XXII).

Beim Versuch, Acetylsumaresinolsäure-methylester nach der von *Hösl* (Diss. Seite 45) beschriebenen Methode aus Sumaresinolsäure-Methylester mit Chromsäure-Schwefelsäure herzustellen,

ergab sich ein vollständig anderes Bild der Oxydation, als es dort beschrieben wurde.

3 g Sumaresinolsäure-methylester werden in 100 cm³ Eisessig gelöst, unter Rühren mit 1 cm³ Schwefelsäure (verdünnt mit 10 cm³ Eisessig) versetzt und bei Zimmertemperatur mit 3 g Chromsäure (gelöst in 50 cm³ 50 %iger Essigsäure) langsam oxydiert. Die Oxydation verläuft rasch unter Abscheidung eines grünen Harzes. Nach beendeter Chromsäurezugabe wird das überschüssige Oxydationsmittel mit Methanol zerstört und das Produkt mit Wasser ausgefällt. Es wird in Methanol gelöst und stark eingedampft. Nach längerem Stehen fallen Kristalle aus, die sich nun leicht aus Methanol umkristallisieren lassen. Beim Erhitzen gibt die Substanz zwischen 110 und 140° Kristalllösungsmittel ab und schmilzt nachher scharf bei 190—191°. Zur Analyse wurde 50 Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet. Die Substanz zeigt mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung. Das Spektrum zeigt einzig das für eine Ketogruppe charakteristische Maximum bei 2900 Å (log ϵ = 2,0).

3,787 mg Subst. gaben 10,62 mg CO₂ und 3,24 mg H₂O
 Gef. C 76,47 % H 9,57 %

Darauf wurde nochmals 20 Stunden bei 150° getrocknet.

3,736 mg Subst. gaben 10,591 mg CO₂ und 3,183 mg H₂O

3,304 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxybestimmung nach
Vieböck und Brecher 1,903 cm³ 0,02 n Na₂S₂O₃

9,813 mg Subst. gaben kein Methan.

C ₂₁ H ₄₆ O ₄	Ber.	C 77,14	H 9,61	OCH ₃ 6,43	OH 0 %
	Gef.	C 77,31	H 9,53	OCH ₃ 5,96	OH 0 %

[α]_D = + 35,5° (c = 1,05; a = — 0,37°).

Oxim: Das Oxim wird wie oben beschrieben hergestellt. Es läßt sich aus Methanol umkristallisieren. Smpt: 265—267° (Zersetzung).

Zur Analyse wurde 10 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,717 mg Subst. gaben 10,09 mg CO₂ und 3,14 mg H₂O

3,460 mg Subst. gaben 9,408 mg CO₂ und 2,939 mg H₂O

3,691 mg Subst. gaben 10,015 mg CO₂ und 3,166 mg H₂O

$C_{81}H_{47}O_4N$	Ber.	C 74,66	H 9,70 %
	Gef.	C 74,03	H 9,45 %
		C 74,15	H 9,51 %
		C 73,99	H 9,60 %

Es wurde darauf noch 30 Stunden bei 120° getrocknet.

3,860 mg Subst. gaben	10,73 mg CO ₂	und	3,31 mg H ₂ O
4,029 mg Subst. gaben	11,20 mg CO ₂	und	3,46 mg H ₂ O
3,992 mg Subst. gaben	11,09 mg CO ₂	und	3,44 mg H ₂ O
3,672 mg Subst. gaben	0,108 cm ³ N	(21°/728)	

$C_{81}H_{47}O_4N$	Ber.	C 74,66	H 9,70	N 2,81 %
	Gef.	C 75,80	H 9,60	N 3,27 %
		C 75,81	H 9,61	
		C 75,76	N 9,64	

Bei zu kurzem Trocknen enthält das Oxim noch Lösungsmittel, während es sich bei längerem Erhitzen langsam zersetzt.

Semicarbazon: Es wurde das Semicarbazon nach der üblichen Methode hergestellt. Es läßt sich aus Methanol umkristallisieren.

Smpt: 257—258° (Zers.). Zur Analyse wurde 26 Stunden bei 110° im Hochvakuum getrocknet.

3,775 mg Subst. gaben	9,916 mg CO ₂	und	3,145 mg H ₂ O
3,778 mg Subst. gaben	9,898 mg CO ₂	und	3,119 mg H ₂ O
2,886 mg Subst. gaben	0,203 cm ³ N	(20°/730)	
3,213 mg Subst. gaben	0,228 cm ³ N	(19°/728)	

$C_{32}H_{49}O_4N_2$	Ber.	C 71,20	H 9,15	N 7,79 %
	Gef.	C 71,63	H 9,30	N 7,87 %
		C 71,44	H 9,24	N 7,95 %

Es wurde der oben beschriebene Oxydationsansatz verschieden variiert, um eventuell die der „Lactondicarbonsäure“ bei der Oleanolsäure entsprechende Säure zu fassen. Es konnten dabei bei langer Oxydationsdauer (drei Tage) oder erhöhter Temperatur (60—80°) durch Ausschütteln mit Soda erhebliche Mengen Säure erhalten werden. Aus 30 g Sumaresinolsäure-methylester konnten dabei ca. 200 mg einer in Äther schwer löslichen Säure isoliert werden. Die Säure läßt sich aus Methanol-Chloroform umkristallisieren und zeigt nach viermaligem Umlösen den Smpt 363° unter schwacher Zersetzung. Mit Tetranitromethan entsteht keine Gelbfärbung.

Zur Analyse wurde 10 Stunden bei 140⁰ im Hochvakuum getrocknet.

3,732 mg Subst. gaben 9,332 mg CO₂ und 2,537 mg H₂O

2,630 mg Subst. gaben kein AgJ

8,437 mg Subst. verbrauchten 1,400 cm³ 1/100 n KOH

C ₃₀ H ₄₀ O ₈	Ber.	C 68,16	H 7,63	OCH ₃ 0 %	Mol.-Gew. 528,6
	Gef.	C 68,19	H 7,61	OCH ₃ 0 %	Äquiv.-Gew. 513,2

Die übrigen, in Äther leicht löslichen Säuren konnten nicht kristallisiert erhalten werden. Auch die Methylester blieben nach dem Chromatographieren ölig.

Aus den Neutralanteilen konnte neben dem früher beschriebenen Diketon (XXII) in geringer Menge ein höherschmelzender Körper isoliert werden. Er ließ sich durch die relative Schwerlöslichkeit in Methanol vom Diketon abtrennen und erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit Acetylsumaresinonsäure-methylester vom Smpt 285—287⁰.

3,735 mg Subst. gaben 10,340 mg CO₂ und 3,065 mg H₂O

3,854 mg Subst. gaben 10,693 mg CO₂ und 3,239 mg H₂O

C ₃₃ H ₅₀ O ₅	Ber.	C 75,23	H 9,57 %
	Gef.	C 75,49	H 9,18 %
		C 75,66	H 9,40 %

Wolff-Kishner mit Semicarbazon aus Isomonoacetylsumaresinonsäure-methylester (XXIV).

300 mg Semicarbazon vom Smpt 216—215⁰ werden mit 500 mg Natrium, gelöst in 10 cm³ absolutem Alkohol, im Bombenrohr während 20 Stunden auf 200⁰ erhitzt. Die gelbe Lösung wird in Wasser gespült, angesäuert und ausgeäthert, die Ätherlösung gewaschen und in neutrale und saure Anteile getrennt. Die Säure (150 mg) wurde direkt mit Diazomethan verestert. Der Ester ist sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Kohlenwasserstoffen. Um ihn weiter zu reinigen, wurde er chromatographiert. Der in 5 cm³ absolutem Benzol gelöste Ester wurde durch eine mit Pentan hergestellte 10 cm lange Al₂O₃-Säule (standartisiert nach Brockmann) durchgewaschen. Die dreimal mit Benzol nachgewaschene Säule (im Benzol befinden sich nur 10 mg) wird hier-

auf mit einem Benzol-Äther-Gemisch (1:1) gründlich ausgewaschen, wodurch der Hauptanteil des Esters eluiert wird (110 mg). Die restlichen 30 mg lassen sich erst mit Methanol als gelbes Öl herauswaschen. Die Äther-Benzol-Fraktion konnte aus Äther-Pentan in feinen Blättchen kristallisiert erhalten werden. Ein beträchtlicher Teil bleibt aber ölig (50 mg). Die Blättchen wurden aus Äther-Pentan und verdünntem Methylalkohol weiter umkristallisiert, bis der konstante Schmelzpunkt von 224—225⁰ erreicht war. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 120⁰ im Hochvakuum getrocknet.

3,081 mg Subst. gaben 8,70 mg CO₂ und 2,93 mg H₂O
 3,625 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxyl-Bestimmung nach
Vieböck und *Brecher* 2,017 cm³ 0,02 n Na₂S₂O₃

C ₃₃ H ₅₄ O ₄	Ber.	C 77,00	H 10,57	OCH ₃ 6,03 %
	Gef.	C 77,00	H 10,64	OCH ₃ 5,75 %

Wolff - Kishner mit Semicarbazon aus dem Diketon (XXII).

400 mg Semicarbazon (Smpt 257—258⁰) werden mit 500 mg Natrium, gelöst in 12 cm³ absolutem Alkohol, 24 Stunden auf 200⁰ erhitzt. Der Rohrinhalt wird in Wasser gegossen und angesäuert. Der ausfallende Niederschlag wurde ausgeäthert und aus der Ätherlösung mit Soda die Säure extrahiert (380 mg) (Neutralanteile 10 mg). Die Säure konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Sie wurde deshalb direkt mit Diazomethan verestert. Der rohe Methylester kristallisiert zwar, ist aber gelb gefärbt und mit öligen Anteilen durchsetzt. Der Ester wurde deshalb durch eine 10 cm lange Säule aus Al₂O₃ (standartisiert nach Brockmann) chromatographiert. Der Ester wurde zu diesem Zweck in 5 cm³ Benzol gelöst und auf die mit Pentan hergestellte Säule gegeben. Nach gründlichem Auswaschen mit Benzol waren 370 mg des Esters als farbloses Öl eluiert. Das Öl kristallisierte auf Methanol-Zusatz sofort. Nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz die Substanz bei 240—250⁰. Trotz fortgesetztem Kristallisieren ließ sich kein scharfer Schmelzpunkt erreichen. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 130⁰ im Hochvakuum getrocknet.

4,206 mg Subst. gaben 11,91 mg CO₂ und 3,75 mg H₂O

C ₃₃ H ₅₂ O ₄	Ber.	C 77,30	H 10,22%
	Gef.	C 77,22	H 9,98%

Oxydation von Sumaresinolsäure-bromlacton mit Chromsäure.

Bei der Herstellung größerer Mengen von Sumaresinolsäure-bromlacton beobachtet man, daß der angegebene Schmelzpunkt für das Bromlacton (225⁰) erst nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol erreicht wird. Nach den ersten Kristallisationen ergab sich hingegen ein Schmelzpunkt von 240—242⁰, der sich dann plötzlich zum gewünschten Punkte erniedrigt. Wie aus der Analyse des bei der Oxydation entstehenden Neutralkörpers ersichtlich ist, addiert das Bromlacton noch ein Molekül Bromwasserstoff, das erst bei fortgesetztem Kristallisieren abgegeben wird.

Für die nachfolgenden Oxydationen wurde stets das bei 240 bis 242⁰ schmelzende Bromlacton verwendet und als Dibromlacton bezeichnet.

Wie beim Sumaresinolsäure-methylester wurde eine Reihe von Oxydationen unter Variation der Dauer und der Temperatur durchgeführt. Es entsteht dabei immer in ziemlich konstanter Ausbeute (ca. 35 %) ein in Methanol schwerlöslicher Neutralkörper. Je nach den Bedingungen bei der Oxydation ließen sich daneben wechselnde Mengen Säure isolieren. Bei Oxydationen bei erhöhter Temperatur erwiesen sie sich als nicht kristallisierende Öle, während bei eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur in ca. 35 %iger Ausbeute eine in Äther schwerlösliche Säure isoliert werden konnte: 5 g Dibromlacton werden zu 166 cm³ Eisessig gegeben. Dann wird eine Lösung von 5 g Chromsäure in 80 cm³ 50 %iger Essigsäure unter gutem Rühren bei Zimmertemperatur langsam zugetropft. Das Oxydationsgemisch wird 18 Stunden stehen gelassen und dann unter Rühren eine Stunde auf 40⁰ erwärmt. (Dieselben Ausbeuten erhält man bei dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur ohne jegliches Erwärmen.) Die überschüssige Chromsäure wird mit Methanol zerstört und die Essigsäure vollständig abgedampft. Das zurückbleibende Chromharz wird in

Chloroform-Wasser gelöst und solange Äther zugegeben, bis eine sich leicht trennende Schicht entsteht. Die Ätherlösung wird hierauf mit Soda ausgeschüttelt. Aus der angesäuerten Sodalösung lassen sich 2,3 g Säure extrahieren, während der Neutralanteil 2,0 g des in Methanol schwerlöslichen Oxydationsproduktes enthält. Ca. 700 mg des Bromlactons gehen bei der Oxydation verloren.

Neutralkörper.

Der in Methanol schwerlösliche Neutralkörper läßt sich aus Methanol-Chloroform umkristallisieren und zeigt nach 10 Kristallisationen einen Schmelzpunkt von 268—270° (Zers.). Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

4,175 mg Subst. gaben 8,74 mg CO₂ und 2,57 mg H₂O
 5,808 mg Subst. gaben 3,479 mg AgBr
 5,120 mg Subst. gaben 3,055 mg AgBr

C ₃₀ H ₄₂ O ₄ Br·HBr	Ber.	C 57,23	H 7,05	Br 25,43%
	Gef.	C 57,09	H 6,89	Br 25,48%
				Br 25,39%

$[\alpha]_D = +9,3^\circ$ (c = 1,99; $\alpha = +0,185^\circ$).

Säure: Das Dibromlacton ließ sich mit Zinkstaub und Eisessig vollständig entbromen.

100 mg neutrales Rohprodukt aus der Oxydation werden in 3 cm³ Eisessig suspendiert und mit 100 mg Zinkstaub 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird vom Zinkacetat und nicht verbrauchtem Zinkstaub abfiltriert und getrocknet. Die Säure kann aus verdünnter Essigsäure in Nadeln erhalten werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmilzt die Säure je nach Anheizgeschwindigkeit und Auflegetemperatur ganz verschieden. Der Schmelzpunkt bei einer Anheizgeschwindigkeit von 4° pro Minute und einer Auflegetemperatur von 245° liegt bei 258 bis 260° (Zers.). Das Produkt wird bei 140° während 50 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

2,977 mg Subst gaben 8,335 mg CO₂ und 2,58 mg H₂O
 14,724 mg Subst. verbrauchten 3,153 cm³ n/100 KOH

C ₃₀ H ₄₄ O ₄	Ber.	C 76,88	H 9,46%	Mol.-Gew. 468,7
	Gef.	C 76,35	H 9,70%	Äquiv.-Gew. 466,98

Methylester: 50 mg der reinen Säure werden in 3 cm³ Äther gelöst und mit Diazomethan verestert. Die Ätherlösung wird mit Soda ausgeschüttelt, es läßt sich aber keine Säure zurückgewinnen. Der Neutralanteil kristallisiert aus Methanol in Nadeln. Nach fünfmaligem Umlösen liegt der Schmelzpunkt bei 191⁰.

Der Methylester erwies sich nach Schmelzpunkt, Mischprobe und Drehung identisch mit dem weiter vorn bei der Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester erhaltenen Neutralprodukt (XXII). Zur Analyse wurde 40 Stunden bei 140⁰ im Hochvakuum getrocknet.

3,747 mg Subst. gaben 10,601 mg CO₂ und 3,158 mg H₂O
 3,733 mg Subst. gaben 10,585 mg CO₂ und 3,142 mg H₂O

C ₃₁ H ₄₆ O ₄	Ber.	C 77,14	H 9,61%
	Gef.	C 77,15	H 9,43%
		C 77,32	H 9,42%

[α]_D = + 36,2⁰ (c = 0,77; α = + 0,28⁰).

Saure Anteile.

Die bei der Oxydation entstehende Säure (XXVII) erhält man beim Abdampfen des Äthers meist als Öl, das aber beim Stehen mit etwas Äther bald zu einem sandigen Pulver zerfällt. Der Äther wird abgossen (von 2,3 g Säure sind ca. 300 mg in Äther löslich) und der Rückstand auf Methanol umkristallisiert. Nach fünfmaligem Umlösen liegt der Schmelzpunkt bei 268—270⁰ (Zers.).

Zur Analyse wird 30 Stunden bei 120⁰ im Hochvakuum getrocknet.

3,040 mg Subst. gaben 6,875 mg CO₂ und 1,855 mg H₂O
 4,548 mg Subst. gaben 1,862 mg AgBr
 16,018 mg Subst. verbrauchten 3,117 cm³ n/100 KOH

C ₃₀ H ₄₃ O ₆ Br	Ber.	C 62,17	H 7,48	Br 13,79%	Mol.-Gew. 579,6
	Gef.	C 61,67	H 6,83	Br 17,42%	Äquiv.-Gew. 513,9

Nach 15maligem Umkristallisieren, wobei der Schmelzpunkt etwas schärfer bei 270⁰ (Zers.) lag, wurden folgende Werte gefunden:

3,719 mg Subst. gaben 8,443 mg CO₂ und 2,363 mg H₂O
 5,017 mg Subst. gaben 1,879 mg AgBr

C ₃₀ H ₄₃ O ₆ Br	Ber.	C 62,17	H 7,48	Br 13,79%
	Gef.	C 61,91	H 7,11	Br 15,94%

Mit Tetranitromethan entsteht keine Gelbfärbung.

$$[\alpha]_D = + 36,4^\circ \quad (c = 1,29; \alpha = + 0,47^\circ).$$

Bromlacton-methylester (XXVIII).

100 mg des obigen Produktes (XXVII) wurden in 10 cm³ Äther suspendiert und mit Diazomethan versetzt. Nach drei Tagen wurde aufgearbeitet. Mit Soda läßt sich keine Säure mehr regenerieren. Der Neutralanteil wird aus Methanol-Chloroform umkristallisiert. Nach 5 Kristallisationen liegt der Schmelzpunkt bei 268—270° (Zers.).

Zur Analyse wurde 30 Stunden bei 120° getrocknet.

3,674 mg Subst. gaben 8,570 mg CO₂ und 2,402 mg H₂O

3,684 mg Subst. gaben 8,517 mg CO₂ und 2,365 mg H₂O

3,061 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach
Vieböck und *Brecher* 1,896 cm³ 0,02 n Na₂S₂O₃

5,321 mg Subst. gaben 2,013 mg AgBr

C ₂₁ H ₄₅ O ₆ Br	Ber.	C 62,72	H 7,64	Br 13,46	OCH ₃ 5,2%
	Gef.	C 63,61	H 7,32	Br 16,10	OCH ₃ 6,4%
		C 63,29	H 7,21		

$$[\alpha]_D = + 77,1^\circ \quad (c = 0,47; \alpha = + 0,36^\circ).$$

Nach 15maligem Umkristallisieren: Smpt: 269—270° (Zers.).

Mit Tetranitromethan entsteht keine Gelbfärbung. Zur Analyse wurde wie oben getrocknet.

3,740 mg Subst. gaben 8,652 mg CO₂ und 2,468 mg H₂O

3,706 mg Subst. gaben 8,611 mg CO₂ und 2,429 mg H₂O

5,100 mg Subst. gaben 1,867 mg AgBr

10,596 mg Subst. gaben 0,23 cm³ Methan 0°/760 mm

C ₂₁ H ₄₅ O ₆ Br	Ber.	C 62,72	H 7,64	Br 13,46	OH 0%
	Gef.	C 63,09	H 7,38	Br 15,58	OH 1,66%
		C 63,36	H 7,33%		

Dicarbon säure (XXIX).

100 mg des Monocarbonsäure-bromlactons (XXVII) werden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit 200 mg Zinkstaub zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Säure wird mit Wasser ausgefällt, ausgeäthert, Äther neutralgewaschen und abgedampft. Der Rückstand wird aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Nach

fünfmaligem Umlösen zeigt die Substanz im Hochvakuum eingeschmolzen einen Schmelzpunkt bei 309—311°.

Zur Analyse wurde 50 Stunden bei 140° im Hochvakuum getrocknet.

3,726 mg Subst. gaben 9,711 mg CO₂ und 2,801 mg H₂O

14,958 mg Subst. verbrauchten 6,178 cm³ n/100 KOH

C ₃₀ H ₄₄ O ₆	Ber.	C 71,97	H 8,86 %	Mol.-Gew.	500,7
	Gef.	C 71,07	H 8,41 %	Äquiv.-Gew.	242,12

Nach 15maligem Umkristallisieren hat sich der Schmelzpunkt nicht geändert. Zur Analyse wurde ebenso wie oben getrocknet.

3,724 mg Subst. gaben 9,749 mg CO₂ und 2,732 mg H₂O

3,740 mg Subst. gaben 9,826 mg CO₂ und 2,808 mg H₂O

16,529 mg Subst. gaben 1,27 cm³ CH₄ 0°/760 mm

11,027 mg Subst. verbrauchten 4,596 cm³ n/100 KOH (heiß titriert)

24,430 mg Subst. verbrauchten 11,053 cm³ n/100 KOH (kalt titriert)

C ₃₀ H ₄₄ O ₆	Ber.	C 71,97	H 8,86	OH 7,10 %	Mol.-Gew.	500,7
	Gef.	C 71,39	H 8,20	OH 5,87 %	Äquiv.-Gew.	239,9
		C 71,65	H 8,40		„	221,0

Mit Tetranitromethan entsteht keine Gelbfärbung.

[α]_D = + 91,1° (c = 1,77; α = + 1,61°).

Das Spektrum der Säure zeigt kein Absorptionsmaximum. (Konstanter Anstieg mit ziemlich hoher Extinktion.)

Lacton-monomethylester (XXX).

100 mg der obigen Dicarbonsäure (XXIX) werden in absolutem Methanol gelöst und mit Diazomethan verestert. Nach 24 Stunden wird mit Soda ausgeschüttelt (0 mg). Der Methylester läßt sich aus Methanol, unter Zusatz einiger Tropfen Chloroform zum Lösen, und einem Tropfen Wasser in kurzen Nadeln umkristallisieren. Nach siebenmaligem Umlösen schmilzt die Substanz bei 325—326°. Zur Analyse wurde 30 Stunden bei 140° im Hochvakuum getrocknet.

3,724 mg Subst. gaben 9,903 mg CO₂ und 2,840 mg H₂O

3,872 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 2,474 cm³ 0,02 n Na₂S₂O₃

C ₃₁ H ₄₆ O ₆	Ber.	C 72,34	H 9,01	OCH ₃	6,05 %
	Gef.	C 72,52	H 8,53	OCH ₃	6,61 %

Die Substanz färbt sich mit Tetranitromethan hellgelb.

$$[\alpha]_D = + 113,4^\circ \quad (c = 1,64; \alpha = + 1,86^\circ).$$

Oxim des Lacton-monomethylesters (XXX).

100 mg Methylester (XXX) werden im 10 cm³ Alkohol gelöst und mit 100 mg Hydroxylamin-chlorhydrat und 140 mg frisch geschmolzenem Kaliumacetat drei Stunden gekocht. Vom ausgeschiedenen KCl wird abfiltriert und die klare Lösung stark eingedampft. Das auskristallisierte Produkt wird aus Methanol mit etwas Wasserzusatz umgelöst. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen lange bevor sie schmilzt. Nach sechsmaligem Umkristallisieren schmilzt das Produkt bei 270—271° nach vorherigem Sintern bei 267°. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 110° im Hochvakuum getrocknet. Mit Tetranitromethan entsteht dann eine schwache Gelbfärbung.

3,710 mg Subst. gaben 10,137 mg CO₂ und 3,220 mg H₂O

3,680 mg Subst. gaben 0,118 cm³ N (21°/710)

6,876 mg Subst. gaben 0,195 cm³ N (21°/718)

2,498 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach
Vieböck und *Brecher* 1,446 cm³ 0,02 n Na₂S₂O₃

C ₃₀ H ₄₇ O ₄ N	Ber.	C 74,18	H 9,75	N 2,88	OCH ₂ 6,4 %
	Gef.	C 74,51	H 9,71	N 3,48	OCH ₂ 5,99 %
				N 3,13	

$$[\alpha]_D = + 106,9^\circ \quad (c = 0,63; \alpha = + 0,67^\circ).$$

Semicarbazon des Lactonmethylesters: 45 mg Lactonmonomethylester (XXX) wurden in Methanol gelöst und in gewohnter Weise mit Semicarbazidacetat behandelt. Nach 24 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wird etwas eingedampft und die ausgefallenen Kristalle aus Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag nach 4 Kristallisationen bei 324°. Die Mischprobe mit Ausgangsmaterial ergab keine Depression.

Debromierung des Bromlacton-methylesters
zum Monocarbonsäure-methylester (XXXI).

160 mg Bromlacton-methylester (XXX) werden mit 160 mg Zinkstaub in 5 cm³ Eisessig zwei Stunden auf dem Wasserbad

gehalten. Von überschüssigem Zink wird daraufhin abdekantiert und die freie Säure mit Wasser gefällt, ausgeäthert und mit Soda als Natriumsalz in fester Form abgeschieden. Das gewaschene Salz wird in Äther suspendiert und angesäuert. Die so gewonnene Säure (XXXI) wurde aus stark verdünnter Essigsäure in kleinen Nadelpolstern gewonnen. Die Kristallisation ist äußerst zeitraubend und verlustreich. Nach fünfmaligem Umlösen war ein Schmelzpunkt von 247—251° erreicht. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

10,176 mg Subst. verbrauchten 2,123 cm³ n/100 KOH
Gef. Äquiv. Gew. 479,3.

Methylester (XXXII).

Die Mutterlaugen der obigen Kristallisation wurden zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Äther mit Diazomethan verestert. Nach 12 Stunden wurde das Lösungsmittel abgedampft, das verbleibende Öl in Benzol gelöst und auf eine 12 cm hohe Säule aus Al₂O₃ (nach *Brockmann*, hergestellt mit Pentan) gegeben. Mit Benzol ließen sich 120 mg Öl auswaschen. Auf Methanolzusatz kristallisiert es und zeigt nach 10maligem Umlösen einen Schmelzpunkt von 191—194°. Mit Tetrannitromethan entsteht eine ausgeprägte Gelbfärbung. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 110° getrocknet.

3,699 mg Subst. gaben 10,440 mg CO₂ und 3,212 mg H₂O
4,161 mg Subst. gaben 11,75 mg CO₂ und 3,33 mg H₂O
3,665 mg Subst. gaben 10,359 mg CO₂ und 3,127 mg H₂O
3,702 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach
Vieböck und *Brecher* 2,572 cm³ 0,02 n Na₂S₂O₃

C ₃₀ H ₄₄ O ₄	Ber.	C 76,88	H 9,46	OCH ₃ 6,6 %
	Gef.	C 76,97	H 9,72	OCH ₃ 7,18 %
		C 77,01	H 9,49	
		C 77,07	H 9,54	

[α]_D = + 36,4° (c = 1,29; α = + 0,47°).

Oxim des Methylesters (XXXII).

100 mg Methylester (XXXII) werden in 15 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit 100 mg Hydroxylamin-chlorhydrat und

140 mg Kaliumacetat (frisch geschmolzen) drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abfiltrieren des KCl wird heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Der ausfallende amorphe Niederschlag läßt sich aus Methanol-Wasser in Stäbchen kristallisieren. Nach 5 Kristallisationen bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 261—263°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Oxim aus dem Lactomonomethylester (XXX) vom Schmelzpunkt 270—271° ergibt eine Depression von 10°. Mit Tetranitromethan entsteht eine leichte Gelbfärbung. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 110° im Hochvakuum getrocknet.

3,696 mg Subst. gaben 10,131 mg CO₂ und 3,160 mg H₂O
 3,733 mg Subst. gaben 0,149 cm³ N (22°/716)

C ₃₀ H ₄₅ O ₄ N	Ber.	C 74,49	H 9,38	N 2,90%
	Gef.	C 74,74	H 9,57	N 2,85%

[α]_D = - 56,6° (c = 1,17; a = - 0,66°).

Oxydation des Diketo-dibromlactons zur Dicarbonsäure (XXXIII).

500 mg Diketo-dibromlacton werden in 35 cm³ Eisessig sehr fein suspendiert und 0,5 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Zu der Suspension läßt man 500 mg Chromsäure in 20 cm³ 50%iger Essigsäure zutropfen. Die orange-rote Lösung wird 24 Stunden stehen gelassen. Die immer noch unverfärbte Flüssigkeit wird daraufhin 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und weitere 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nicht verbrauchte Chromsäure wird mit Methanol zerstört. Man arbeitet das Produkt wie gewohnt auf.

Der Neutralanteil (330 mg) wird drei mal aus Methanol-Chloroform umkristallisiert. Smpt 268—270° (Zers.). Die Substanz erwies sich auch in der Mischprobe als unverändertes Ausgangsmaterial.

Der saure Auszug (130 mg) kristallisierte auf Methanol-Zusatz. Nach zwei Kristallisationen ist der konstante Schmelzpunkt von 318—319° (Zers.) erreicht. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 120° getrocknet.

3,734 mg Subst. gaben 8,321 mg CO₂ und 2,364 mg H₂O

6,277 mg Subst. gaben 2,040 mg AgBr

6,430 mg Subst. gaben 2,100 mg AgBr

C ₃₀ H ₄₁ O ₇ Br	Ber.	C 60,55	H 6,96	Br 13,50%
	Gef.	C 60,77	H 7,08	Br 13,83%
				Br 13,90%

Versuche zur Oxydation der Doppelbindung in den Anhydro-Produkten.

Oxydation von Acetyl-anhydro-bromlacton mit Chromsäure.

500 mg Acetyl-anhydro-bromlacton werden in 40 cm³ Eisessig suspendiert und bei Zimmertemperatur mit einem Gramm Chromsäure in 10 cm³ Eisessig versetzt. Das Oxydationsgemisch erwärmt sich dabei leicht und geht vollständig in Lösung. Nach 50 Stunden Stehen wird die überschüssige Chromsäure mit Methanol zerstört, das Oxydationsprodukt in Wasser gegossen und abfiltriert. Der weiße Niederschlag ist in Äther sehr schwer löslich. Er wird daher in Essigester gelöst und mit Soda und Lauge (eiskalt) ausgeschüttelt. Die neutralen Anteile wiegen hiernach 420 mg. Die Substanz wird aus Essigester umkristallisiert und schmilzt nach fünfmaligem Umlösen bei 257—260° unter Zersetzung, nachdem schon von 240° an Bräunung aufgetreten ist. Mit Tetranitromethan entsteht im Gegensatz zum Ausgangsmaterial keine Gelbfärbung mehr. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110° im Hochvakuum getrocknet.

3,680 mg Subst. gaben 8,78 mg CO₂ und 2,66 mg H₂O

9,635 mg Subst. gaben 2,990 mg AgBr

C ₃₂ H ₄₇ O ₅ Br	Ber.	C 64,96	H 8,01	Br 13,51%
	Gef.	C 65,06	H 8,09	Br 13,20%

Debromierung zur Säure: 100 mg des oben erhaltenen Oxydationsproduktes werden in 4 cm³ Eisessig suspendiert und mit 100 mg Zinkstaub zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die erkaltete Lösung wird filtriert, die Säure mit Wasser ausgefällt und filtriert. Die rohe Säure läßt sich aus Methylalkohol-Wasser umkristallisieren. Die Reinigung ist aber sehr mühsam, da sich durch den Wasserzusatz die Säure meist gelatinös abscheidet und sich der Schmelzpunkt nur langsam erhöht.

Methylester: 100 mg der einige Male umkristallisierten Säure werden in Äther gelöst und mit Diazomethan verestert. Der neutrale Rückstand aus der Veresterung läßt sich aus Methanol umkristallisieren und zeigt nach 5 Kristallisationen den Schmelzpunkt 275—277° (etwas Zersetzung). Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 140° getrocknet. Das Spektrum der analysenreinen, getrockneten Substanz zeigt keine Absorption im nahen U. V.

3,836 mg Subst. gaben 10,59 mg CO₂ und 3,28 mg H₂O

6,076 mg Subst. gaben 0,17 cm³ CH₄ 0°/760 mm

C₃₃H₅₀O₅ Ber. C 75,24 H 9,57 OH 3,23%

Gef. C 75,28 H 9,57 OH 2,14%

Versuch zur Bildung eines Oxims: 30 mg des Methylesters wurden mit 50 mg Hydroxylamin-chlorhydrat und 70 mg frisch geschmolzenem Kaliumacetat in 20 cm³ Alkohol drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Von ausgeschiedenem KCl wurde abfiltriert und die heiße Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung auftrat. Das kristallin ausgeschiedene Produkt erwies sich nach einigen Kristallisationen als unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 275—277°.

Oxydation unter Schwefelsäure-Zusatz.

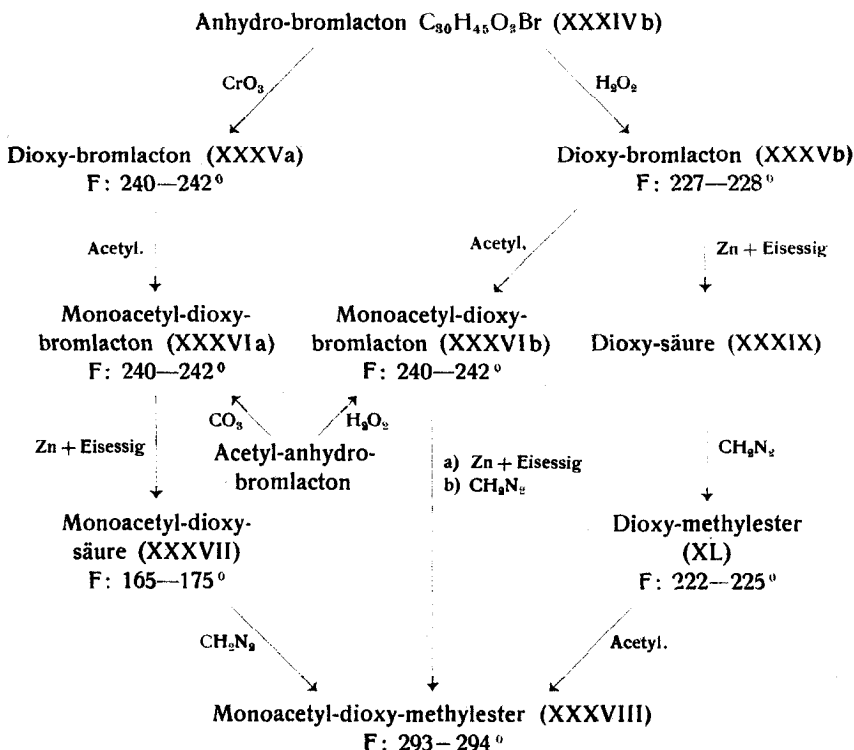
a) In der Kälte: 1 g Acetyl-anhydro-sumaresinolsäure-lacton wird in 40 cm³ Eisessig gelöst und dazu 500 mg konzentrierte Schwefelsäure, in Eisessig gelöst, gegeben. Zu der bei 25° gut gerührten Lösung läßt man innert einer Stunde 1 g Chromsäure, in 10 cm³ Eisessig gelöst, zutropfen. Das Oxydationsgemisch läßt man 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die überschüssige Chromsäure wird mit Methanol zerstört und der Eisessig im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand wird in einem Chloroform-Wasser-Gemisch gelöst und mit Äther versetzt bis zur klaren Schichtentrennung. Der Äther wird hierauf mit Wasser, Soda und Natronlauge geschüttelt; saure Anteile lassen sich aber keine gewinnen. Der Neutralanteil erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem oben beschriebenen Oxydationsprodukt vom Smp 257—260° (Zers.).

b) In der Wärme: Es wurde der gleiche Ansatz wie oben bei einer Temperatur von 60° langsam mit 1 g Chromsäure in

20 cm³ Eisessig versetzt. Die Chromsäure wird sofort verbraucht. Daher wurden noch zwei Gramm Chromsäure in 30 cm³ Eisessig zutropft und der Überschuß nach zwei Stunden mit Methanol zerstört. Wie oben wurde mit Soda und Natronlauge ausgeschüttelt. In der Soda befanden sich 450 mg Säure, die aber, ebenso wie ihre Methylester, nicht kristallisiert erhalten werden konnten. Aus dem Neutralanteil ließ sich in schlechter Ausbeute neben viel Öl der schon bekannte Neutralkörper vom Schmelzpunkt 257 bis 260° isolieren.

Oxydationen mit Perhydrol und Chromsäure an Anhydro-Verbindungen.

Die Produkte, die bei der Oxydation entweder mit einem Atom Sauerstoff mittelst Chromsäure (Reihe a) oder mit Wasserstoffperoxyd (Reihe b) erhalten werden, sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt.



Oxydation von Anhydrobromlacton (XXXIV)

a) Mit Chromsäure zum Dioxybromlacton (XXXVa).

500 mg Sumaresinolsäure-anhydro-bromlacton werden in 15 cm³ Eisessig gelöst und dazu 100 mg Chromsäure (= 1,5 Atome Sauerstoff) in 12 cm³ Eisessig zugetropft. Nach einer halben Stunde ist die Chromsäure verbraucht. Es wird in Wasser gegossen und abfiltriert. Der trockene Rückstand läßt sich aus Methanol umkristallisieren. Nach achtmaligem Umlösen zeigen die feinen Nadeln einen Schmelzpunkt von 240—241° (Zersetzung) und ergeben mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung.

Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 110° im Hochvakuum getrocknet.

3,534 mg Subst. gaben 8,44 mg CO₂ und 2,63 mg H₂O

3,776 mg Subst. gaben 9,048 mg CO₂ und 2,793 mg H₂O

3,761 mg Subst. gaben 9,060 mg CO₂ und 2,752 mg H₂O

8,575 mg Subst. gaben 3,130 mg AgBr

9,415 mg Subst. gaben 3,289 mg AgBr

11,830 mg Subst. gaben 1,01 cm³ CH₄ (0°/760 mm)

C₂₀H₁₆O₄Br Ber. C 65,56 H 8,25 Br 14,54 OH 6,68%

C₂₀H₁₄O₄Br Ber. C 65,80 H 7,92 Br 14,59 OH 6,22%

Gef. C 65,13 H 8,33 Br 15,53 OH 6,27%

C 65,52 H 8,30 Br 14,86

C 65,69 H 8,04

[α]_D = + 37,1° (c = 1,29; a = + 0,48°).

Versuch zur Herstellung eines Oxims aus (XXXVa): 100 mg Bromlacton werden mit 100 mg Hydroxylaminchlorhydrat und 140 mg frisch geschmolzenem Kaliumacetat in 10 cm³ Alkohol drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abfiltrieren des KCl wurde etwas eingeeengt und solange mit Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung auftrat. Die ausfallenden Nadelchen wurden aus Methanol umkristallisiert und erwiesen sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als Ausgangsmaterial.

Acetylierung zu Monoacetyl-dioxybromlacton (XXXVIa).

120 mg Dioxybromlacton (XXXVa) werden in 1 cm³ Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid schwach erwärmt, bis alles in Lösung

gegangen ist und dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird darauf abgedampft und der sofort kristallisierende Rückstand aus Methanol oder Acetanhydrid umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 242° (Zers.) liegt.

Die bei 100° während 60 Stunden (Gewichtskonstanz) getrocknete Substanz gibt mit Tetranitromethan wieder eine Gelbfärbung, während das reine, nicht getrocknete Präparat sich bei dieser Prüfung nicht verfärbt.

3,888 mg Subst. gaben 9,62 mg CO_2 und 2,81 mg H_2O
 3,911 mg Subst. gaben 9,53 mg CO_2 und 2,95 mg H_2O
 3,825 mg Subst. gaben 9,33 mg CO_2 und 2,81 mg H_2O
 11,681 mg Subst. gaben $0,40 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$ ($0^{\circ}/760 \text{ mm}$)
 19,340 mg wurden mit 1 n KOH 40 Stunden gekocht. Es wurden
 $0,731 \text{ cm}^3$ n/10 KOH verbraucht.

$\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{O}_4\text{Br}$	Ber.	C 66,73	H 8,11	OH 3,0 %	Mol.-Gew. 575,6
$\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{Br}$		C 66,53	H 8,55	OH 2,94 %	Äquiv.-Gew. 577,6
	Gef.	C 67,47	H 8,09	OH 2,55 %	„ 287,7
		C 66,45	H 8,44 %		
		C 66,52	H 8,22 %		

$[\alpha]_{\text{D}} = +56,9^{\circ}$ ($c = 1,79$; $a = -1,02^{\circ}$).

b) Mit Perhydrol zu (XXXVb).

1 g Anhydrobromlacton (XXXIV) wird in 35 cm^3 Eisessig in der Hitze gelöst und innert zwei Stunden 13 cm^3 Perhydrol in 15 cm^3 Eisessig zutropft. Die heiße Lösung wird bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgenutscht und aus Methanol-Wassergemisch sechsmal umkristallisiert. Schmelzpunkt: $227-228^{\circ}$ (Zers.). Zur Analyse wurde 30 Stunden (Gewichtskonstanz) bei 100° getrocknet. Die Substanz gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung.

3,730 mg Subst. gaben 8,785 mg CO_2 und 2,849 mg H_2O
 3,483 mg Subst. gaben 8,236 mg CO_2 und 2,666 mg H_2O
 4,163 mg Subst. gaben 8,84 mg CO_2 und 3,16 mg H_2O

$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{Br}$	Ber.	C 65,56	H 8,25 %
$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{Br} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$		C 63,95	H 8,51 %
$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_4\text{Br} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$		C 63,73	H 8,82 %
	Gef.	C 64,23	H 8,55 %
		C 64,48	H 8,57 %
		C 64,46	H 8,49 %

Acetylierung: 100 mg des Produktes (XXXVb) werden mit 1 cm³ Acetanhydrid und 1 cm³ Pyridin versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird dann abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Nach 4 Kristallisationen liegt der Schmelzpunkt bei 241—243⁰ (starke Zersetzung). Die Substanz gibt mit Acetyl-dioxy-bromlacton (XXXVIa) keine Depression. Mit Tetranitromethan gibt die analysenreine Substanz keine Gelbfärbung. Hingegen tritt dieselbe nach 24stündigem Trocknen bei 100⁰ wieder schwach auf.

3,828 mg Subst. gaben 9,22 mg CO₂ und 2,85 mg H₂O
 3,753 mg Subst. gaben 9,03 mg CO₂ und 2,74 mg H₂O

Gef. C 65,68 H 8,33 %
 C 65,61 H 8,17 %

Die Färbung mit Tetranitromethan wird nach einer Trocknungszeit von 60 Stunden bei 100⁰ sehr intensiv.

3,958 mg Subst. gaben 9,63 mg CO₂ und 2,87 mg H₂O

C₃₃H₄₇O₄Br Ber. C 66,73 H 8,11 %

C₃₃H₄₉O₄Br C 66,53 H 8,55 %

Gef. C 66,73 H 8,24 %

[α]_D = + 57,5⁰ (c = 1,025; α = + 0,59⁰).

Oxydation von Acetyl-anhydro-bromlacton zum Monoacetyl-dioxy-bromlacton (XXXVI).

a) Mit Chromsäure.

100 mg Acetylanhydro-bromlacton werden in 5 cm³ Eisessig gelöst und dazu 20 mg Chromsäure in 2 cm³ Eisessig zugetropft. Nach zwei Stunden wird in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Methanol und ein mal aus Acetanhydrid umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 240—242⁰ und gibt mit dem Acetylierungsprodukt (XXXVI) aus dem Dioxybromlacton (XXXVa) oder (XXXVb) keine Depression.

b) Mit Perhydrol.

400 mg Acetylanhydro-bromlacton werden in 10 cm³ Eisessig in der Hitze gelöst und zur klaren Lösung innert zwei Stunden 5 cm³ Perhydrol in 5 cm³ Eisessig zugetropft. Die heiße Lösung

wird nun vorsichtig mit Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung bestehen bleibt. Beim Abkühlen kristallisiert eine Substanz aus, die sich aus Essigsäure-Wasser-Gemisch, Methanol oder Acetanhydrid umkristallisieren läßt. Tetranitromethan ergibt keine Gelbfärbung. Nach viermaligem Umlösen liegt der Schmelzpunkt bei 242—243° (Zers.). Auch dieses Produkt erwies sich identisch mit den oben angegebenen Acetylierungsprodukten (XXXVI).

Monoacetyl-dioxy-ester (XXXVIII).

a) Aus (XXXVIa).

Monoacetyl-dioxy-säure (XXXVII).

100 mg des Monoacetyl-dioxy-bromlactons (XXXVIa) werden in gewohnter Weise mit Zink und Eisessig entbromt. Die mit Wasser ausgefällte Säure wird getrocknet und aus Äther umkristallisiert. Der unscharfe Schmelzpunkt von 165—175° läßt sich durch fortgesetztes Umlösen nicht verbessern.

Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 110° getrocknet.

3,670 mg Subst. gaben	10,076 mg CO ₂	und	3,140 mg H ₂ O
3,732 mg Subst. gaben	10,285 mg CO ₂	und	3,255 mg H ₂ O
C ₃₂ H ₄₈ O ₅	Ber. C 74,96	H 9,44%	
C ₃₂ H ₅₀ O ₅	C 74,67	H 9,79%	
	Gef. C 74,87	H 9,57%	
	C 75,15	H 9,76%	

$$[\alpha]_D = +28,7^\circ \quad (c = 1,11; \alpha = +0,32^\circ).$$

Methylester (XXXVIIIa).

100 mg Säure (XXXVII) werden in Äther gelöst, mit überschüssigem Diazomethan verestert und der rohe Ester sechs mal aus Methanol unter Chloroform-Zusatz umkristallisiert. Smpt: 293—294°.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 130° getrocknet.

3,750 mg Subst. gaben	10,323 mg CO ₂	und	3,218 mg H ₂ O
10,837 mg Subst. gaben	0,49 cm ³ CH ₄	(0°/ 760 mm)	
C ₃₃ H ₅₀ O ₅	Ber. C 75,23	H 9,57	OH 3,23%
C ₃₃ H ₅₂ O ₅	C 74,96	H 9,91	OH 3,22%
	Gef. C 75,07	H 9,60	OH 3,45%

Das Spektrum zeigt im Bereich der Carbonylgruppe keine Absorption, was durch die positive Zerewitinoff-Bestimmung bestätigt wird.

$$[\alpha]_D^{20} = +47,0^{\circ} \quad (c = 1,23; \alpha = +0,58^{\circ}).$$

b) Aus (XXXVb).

Dioxy-säure (XXXIX).

100 mg des Dioxybromlactons (XXXVb) werden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit 100 mg Zinkstaub zwei Stunden auf 80° erwärmt. Die mit Wasser ausgefällte Säure kristallisiert nur schwer. Daher wurde direkt der Methylester bereitet.

Dioxy-methylester (XL).

Die rohe Dioxyssäure (XXXIX) wird mit Diazomethan verestert und eventuell nicht umgesetzte Säure mit Soda entfernt. Der Ester läßt sich aus Methanol umkristallisieren. Smpt 222 bis 225°. Die Kristalle enthalten Lösungsmittel und müssen 50 Stunden bei 130° getrocknet werden.

3,711 mg Subst. gaben 10,436 mg CO₂ und 3,299 mg H₂O

C ₂₁ H ₄₈ O ₄	Ber.	C 76,80	H 9,99%
C ₂₁ H ₅₀ O ₄		C 76,48	H 10,36%
	Gef.	C 76,69	H 9,95%

Monoacetyl-dioxy-methylester (XXXVIIIb).

50 mg Dioxy-methylester (XL) werden mit 1 cm³ Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid in der Kälte acetyliert. Das Produkt kristallisiert schon beim Abdampfen des Lösungsmittels und läßt sich aus Methanol weiter reinigen. Nach 3 Kristallisationen ist der konstante Schmelzpunkt von 293—294° erreicht. Mischprobe mit Monoacetyl-dioxyester (XXXVIIIa) und dem unten beschriebenen Acetyl-methylester ebenso.

c) Aus (XXXVIb).

Monoacetyl-dioxyssäure.

120 mg Bromlacton (XXXVIb) werden mit 10 cm³ Eisessig und 500 mg Zinkstaub zwei Stunden lang entbromt. Die ausgefällte Säure wurde direkt verestert.

Monoacetyl-dioxy-methylester (XXXVIIIb).

100 mg Säure werden in Äther gelöst und mit Diazomethan verestert. Nach 10maligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt der Ester bei 293,5—294,5^o. Mischprobe mit dem oben beschriebenen Acetyl-methylester 293—294^o. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 130^o getrocknet.

3,683 mg Subst. gaben 10,141 mg CO₂ und 3,070 mg H₂O
 3,716 mg Subst. gaben 10,250 mg CO₂ und 3,141 mg H₂O
 10,110 mg Subst. gaben 0,31 cm³ CH₄ (0^o/760 mm)

C ₂₈ H ₅₀ O ₅	Ber.	C 75,23	H 9,57	OH 3,23%
C ₂₈ H ₅₂ O ₅		C 74,96	H 9,91	OH 3,22%
	Gef.	C 75,09	H 9,33	OH 2,34%
		C 75,22	H 9,45%	

$[\alpha]_D = +48,8^{\circ}$ (c = 1,49; $\alpha = +0,73^{\circ}$).

Oxydation von Acetyl-anhydro-sumaresinol-
 säure-bromlacton mit Wasserstoffperoxyd und
 Osmium-tetroxyd.

200 mg Acetyl-anhydro-bromlacton werden in 80 cm³ Äther gelöst. Dazu gibt man 0,3 cm³ Perhydrol (so, daß eine klare Lösung entsteht) und 10 mg OsO₄ in etwas Äther. Das Ganze läßt man 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen, destilliert dann das Lösungsmittel bei tiefer Temperatur ab und kristallisiert den Rückstand aus Methylalkohol. Mit Tetranitromethan gibt die Substanz keine Gelbfärbung. Nach sechsmaligem Umlösen liegt der Schmelzpunkt bei 236—238^o (Zers.). Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120^o getrocknet.

3,598 mg Subst. gaben 8,52 mg CO₂ und 2,625 mg H₂O
 5,425 mg Subst. gaben 2,119 mg AgBr

C ₃₂ H ₄₀ O ₅ Br	Ber.	C 64,72	H 8,32	Br 13,5%
	Gef.	C 64,57	H 8,16	Br 16,62%

$[\alpha]_D = +48,3^{\circ}$ (c = 2,15; $\alpha = +1,04^{\circ}$).

Bei der Behandlung mit Acetanhydrid-Pyridin wird unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Oxydation von Anhydro-sumaresinolsäure-bromlacton mit Perhydrol und Osmiumtetroxyd.

500 mg Anhydro-bromlacton werden in 200 cm³ Äther gelöst und dazu 1,3 cm³ Perhydrol und 10 mg Osmiumsäure in etwas Äther zugefügt. Nach 48 Stunden wurde abdestilliert und der Rückstand aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt nach 5 Kristallisationen 225–226^o (Zers.). Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110^o getrocknet.

3,714 mg Subst. gaben 9,124 mg CO₂ und 2,820 mg H₂O
 3,727 mg Subst. gaben 9,129 mg CO₂ und 2,845 mg H₂O
 10,226 mg Subst. gaben 0,82 cm³ CH₄ (0^o/760 mm)

C ₃₀ H ₄₇ O ₄ Br	Ber.	C 65,30	H 8,60	OH 6,18%
C ₃₀ H ₄₅ O ₃ Br		C 67,50	H 8,51	OH 3,18%
	Gef.	C 66,99	H 8,50	OH 6,13%
		C 66,80	H 8,54%	

[α]_D = -56,8^o (c = 0,97; a = +0,55^o).

Dasselbe Produkt entsteht bei der Oxydation von Anhydro-bromlacton mit Permanganat:

1 g Anhydro-bromlacton wird in 40 cm³ Eisessig gelöst. Bei Zimmertemperatur läßt man unter Rühren die Lösung von 1,5 g KMnO₄ in 100 cm³ 50%iger Essigsäure zutropfen, läßt 12 Stunden stehen und zerstört das überschüssige Permanganat und den Braunstein mit schwefliger Säure. Ein Teil der Essigsäure wird abgedampft, mit viel Wasser die Substanz ausgefällt, ausgeäthert und mit Soda und eiskalter Lauge ausgeschüttelt. Der neutrale Anteil (900 mg) kristallisiert aus Methylalkohol in Nadeln. Nach 6 Kristallisationen liegt der Schmelzpunkt bei 226–227^o. Mischschmelzpunkt mit obiger Substanz ebenso.

[α]_D = +56,4^o (c = 1,10; a = +0,62^o).

Acetylierung: Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin bei Raumtemperatur entsteht wieder das oben beschriebene Acetyl-derivat vom Schmelzpunkt 235–237^o (Zers.).

Säure: 250 mg Bromlacton werden in üblicher Weise mit 250 mg Zink in Eisessig debromiert. Die ausgefällte Säure wird über das Natriumsalz von eventuell vorhandenen neutralen Anteilen getrennt und in Form der freien Säure aus Methanol-Wasser

umkristallisiert. Die Kristallisation ist mit großen Materialverlusten verbunden. Nach 4 Kristallisationen liegt der Schmelzpunkt bei 270—272°. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 150° getrocknet (Gewichtskonstanz).

3,506 mg Subst. gaben 10,179 mg CO₂ und 3,227 mg H₂O

C ₈₀ H ₁₆ O ₈	Ber.	C 79,22	H 10,21 %
	Gef.	C 79,17	H 10,28 %

Wie die Analyse beweist, hat die Säure beim Trocknen ein Molekül Wasser verloren. Dieser Befund wird bestätigt durch die Probe mit Tetranitromethan, die eine deutliche Gelbfärbung ergibt, während die nicht getrocknete Säure einen negativen Verlauf dieser Farbreaktion zeigt.

Methylester: 150 mg der nicht getrockneten Säure werden in Äther gelöst und mit Diazomethan verestert. Spuren unumgesetzter Säure konnten mit Soda entfernt werden. Der Methylester läßt sich aus Methanol umkristallisieren. Schmelzpunkt nach sechsmaligem Umlösen bei 189—190°. Zur Analyse wurde 40 Stunden bei 120° getrocknet.

3,775 mg Subst. gaben 10,852 mg CO₂ und 3,423 mg H₂O

3,738 mg Subst. gaben 10,742 mg CO₂ und 3,415 mg H₂O

C ₃₁ H ₃₀ O ₄	Ber.	C 76,48	H 10,36 %
		C 79,39	H 10,35 %
C ₃₁ H ₄₈ O ₃	Gef.	C 78,39	H 10,15 %
		C 78,37	H 10,22 %

Nach 24 Stunden Trocknen bei 150° (die Substanz fängt dabei an zu sublimieren) ergaben sich folgende Werte:

3,718 mg Subst. gaben 10,684 mg CO₂ und 3,351 mg H₂O

Gef. C 78,36 % H 10,09 %

Acetyl-methylester: 70 mg Methylester werden in 2 cm³ Acetanhydrid und 2 cm³ Pyridin in der Kälte acetyliert. Nach 24 Stunden wird alles Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand kristallisiert bei Methanol-Zusatz sofort. Die gesammelten Kristalle werden aus Methanol, unter etwas Chloroformzusatz zum Lösen, sechs mal umkristallisiert. Das Produkt sintert dann etwas

bei 203⁰ und schmilzt bei 208—210⁰. Zur Analyse wurde 30 Stunden bei 120⁰ getrocknet.

3,676 mg Subst. gaben 10,330 mg CO₂ und 3,261 mg H₂O

Gef. C 76,63 % H 9,93 %

$[\alpha]_{\text{D}} = +46,1^{\circ}$ (c = 1,25; $\alpha = +0,575^{\circ}$).

Oxydation von Acetyl-sumaresinonsäure-methylester mit Selendioxyd¹⁾.

500 mg Acetyl-sumaresinonsäure-methylester (Smpt 285 bis 286⁰; $[\alpha]_{\text{D}} = +44,9^{\circ}$) werden in 50 cm³ heißem Eisessig gelöst und mit 500 mg Selendioxyd 24 Stunden gekocht. Dann wird die heiße Lösung vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert, etwas Natriumacetat zugegeben und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in Äther gelöst und mit Soda und nachfolgend mit Wasser sehr gut gewaschen. Die getrocknete Ätherlösung wird zur Trockne verdampft, der gelbe Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und durch eine 20 cm lange Säule von Aluminiumoxyd (standartisiert nach *Brockmann*) chromatographiert.

Mit Benzol lassen sich 290 mg farbloses Öl eluieren. Auf Methylalkoholzusatz kristallisiert die Substanz. Sie wurde aus Methanol unter Chloroformzusatz (wegen der schweren Löslichkeit) sechsmal umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz liegt bei 302—303⁰. Mit Ausgangsmaterial gemischt, ergibt sich eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120⁰ im Hochvakuum getrocknet.

4,022 mg Subst. gaben 11,101 mg CO₂ und 3,254 mg H₂O

4,023 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 2,249 cm³ 0,02-n Na₂S₂O₃

C₃₃H₄₈O₅ Ber. C 75,53 H 9,22 OCH₃ 5,91 %

Gef. C 75,27 H 9,05 OCH₃ 5,78 %

$[\alpha]_{\text{D}} = -151,6^{\circ}$ (c = 1,27).

Mit Benzol-Äther (1:1) ließen sich weitere 160 mg eines gelblichen Öls eluieren. Nach einigen Kristallisationen aus Methylalkohol-Chloroform lag der Schmelzpunkt bei 300—302⁰. Die

¹⁾ Helv. 21, 790 (1939).

Mischprobe mit dem oben beschriebenen Produkt ergab keine Erniedrigung.

50 mg gelbes Öl, das schließlich mit Äther eluiert wurde, konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Oxydation von Isodiacetyl - sumaresinolsäuremethylester mit Selendioxyd.

500 mg Isodiacetyl-methylester Smpt 258⁰, ($[\alpha]_D^{20} = +25,3^0$) werden in 30 cm³ Eisessig gelöst und mit 500 mg Selendioxyd 24 Stunden gekocht. Die goldgelbe Lösung wurde wie oben aufgearbeitet.

Das Chromatogramm ergab folgende Fraktionen:

Benzol 380 mg:	farblose Kristalle
Benzol-Äther (1:1) 70 mg:	gelbliche Kristalle
Äther 30 mg:	gelbes Öl

Die Benzolfraktion wurde aus Methylalkohol umkristallisiert. Nach sechs Kristallisationen war der konstante Schmelzpunkt von 234—235⁰ erreicht. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120 bis 150⁰ im Hochvakuum getrocknet.

3,930 mg Subst. gaben 10,630 mg CO₂ und 3,246 mg H₂O

C ₃₆ H ₅₂ O ₆	Ber. C 73,90	H 9,22%
	Gef. C 73,76	H 9,24%

$[\alpha]_D = -156,0^0$ (c = 1,16; $\alpha = -1,81^0$).

Das Spektrum zeigt ein hohes Maximum bei 2500 Å (log $\epsilon = 4,5$), was in Übereinstimmung zu obigem Produkt, auf die Anwesenheit von 2 konjugierten Doppelbindungen hinweist.

Siaresinolsäure

Versuch zur Hydrierung von Siaresinolsäure.

427 mg sorgfältig gereinigte Siaresinolsäure werden mit 300 mg vorreduziertem Platinoxid in 15 cm³ Eisessig 3 Tage, unter öfterem Reaktivieren des Platins mit Luft, geschüttelt. Dann werden die ausgefallenen Nadeln abfiltriert. Der rohe Schmelzpunkt lag bei 290⁰ und der Mischschmelzpunkt mit Siaresinolsäure-essigsäure ergab keine Depression. Ebenso erwies sich die mit Alkohol verkokte Essigsäureverbindung als unveränderte Siaresinolsäure.

Acetyl-siaresinolsäure.

6 g Siaresinolsäure werden mit 40 cm³ Acetanhydrid und 40 cm³ Pyridin 24 Stunden stehen gelassen, nachdem zuerst bis zur vollständigen Lösung der Säure erwärmt wurde. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen. Das anfänglich ausgefallene Öl erstarrt bald und zerfällt in ein gelbliches Pulver. Der Rohschmelzpunkt liegt nach der Lösungsmittelabgabe unter Schmelzen und erneutem Erstarren bei 263–273⁰. Das getrocknete Material wurde viermal aus Methanol unter Chloroformzusatz umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum lag der Schmelzpunkt bei 280–284⁰. Zur Analyse wurde 30 Stunden bei 130–140⁰ getrocknet.

3,952 mg Subst. gaben 10,59 mg CO₂ und 3,38 mg H₂O

8,682 mg Subst. gaben 0,72 cm³ CH₄ (0⁰/760 mm)

C ₃₂ H ₅₀ O ₅	Ber.	C 73,24	H 9,60	OH 6,60%
	Gef.	C 73,07	H 9,57	OH 5,49%

$[\alpha]_{\text{D}} = +48,7^{\circ}$ ($c = 1,42$; $a = +0,69^{\circ}$).

Acetyl-siaresinolsäure-methylester (VII).

2 g Siaresinolsäure-methylester werden mit 20 cm³ Acetanhydrid und 20 cm³ Pyridin erwärmt bis zur völligen Lösung. Nach

48 Stunden wurde mit Wasser zersetzt und der weiße Niederschlag vier mal aus Methanol umkristallisiert. Schmelzpunkt vor dem Trocknen 125—127°.

Nach 12 Stunden Trocknen bei 85° ergaben sich folgende Analysenwerte:

4,594 mg Subst. gaben 12,50 mg CO ₂ und 4,10 mg H ₂ O			
C ₂₃ H ₃₂ O ₆	Ber. C 74,96	H 9,91 %	
	Gef. C 74,21	H 9,99 %	

Darauf wurde noch drei Tage bei 135° getrocknet:

3,377 mg Subst. gaben 9,28 mg CO ₂ und 2,98 mg H ₂ O			
9,951 mg Subst. gaben 0,61 cm ³ CH ₄ (0°/760 mm)			
C ₂₃ H ₃₂ O ₆	Ber. C 74,96	H 9,91	OH 3,22 %
	Gef. C 74,94	H 9,87	OH 4,14 %
[α] _D = + 33,1° (c = 1,21; α = + 0,40°).			

Isomerisierung von Acetyl-siarsinolsäure-methylester.

500 mg Acetyl-methylester werden in 6 cm³ Eisessig gelöst und eine Stunde bei Zimmertemperatur mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Dann läßt man zwei Stunden in der Salzsäure Atmosphäre stehen und filtriert die ausgefallenen Kristalle ab. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Wasserzusatz eine weitere Portion des Produktes gewinnen. Die vereinigten Kristalle werden aus Acetanhydrid und Essigsäure umkristallisiert (Acetanhydrid wird von den Kristallen äußerst fest zurückgehalten). Der Schmelzpunkt läßt sich durch 4 Kristallisationen auf 23—238° bringen. Zur Analyse wurde 60 Stunden bei 120° getrocknet.

4,264 mg Subst. gaben 11,728 mg CO ₂ und 3,776 mg H ₂ O				
9,612 mg Subst. gaben 0,51 cm ³ CH ₄ (0°/760 mm)				
13,441 mg Subst. gaben 0,73 cm ³ CH ₄ (0°/760 mm)				
2,902 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach				
<i>Vieböck und Brecher</i> 1,756 cm ³ 0,02-n Na ₂ S ₂ O ₃				
3,688 mg Subst. gaben 1,830 mg AgJ				
C ₂₃ H ₃₂ O ₆	Ber. C 74,96	H 9,91	OH 3,22	OCH ₃ 5,88 %
	Gef. C 75,01	H 9,91	OH 4,05	OCH ₃ 6,25 %
			OH 4,15 %	
[α] _D = + 48,5° (c = 1,32; α = + 0,64°).				

Es zeigte sich, daß Umkristallisieren aus Methanol-Chloroform nicht möglich ist, da eine beträchtliche Umesterung stattfindet. Der Schmelzpunkt eines solchen Produktes lag bei 236 bis 237⁰. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110⁰ getrocknet.

3,961 mg Subst. gaben 10,96 mg CO₂ und 3,50 mg H₂O
 3,700 mg Subst. gaben 10,251 mg CO₂ und 3,233 mg H₂O
 10,903 mg Subst. gaben 0,73 cm³ CH₄ (0⁰/760 mm)

Gef. C 75,45 H 9,89 OH 5,12⁰/₁₀
 C 75,55 H 9,78⁰/₁₀

Dasselbe Produkt kann erhalten werden durch Behandlung von Siaresinolsäure-methylester direkt mit Salzsäuregas. Die Ausbeute ist dabei allerdings sehr viel schlechter.

Verseifung des isomerisierten Produktes.

100 mg des obigen Produktes werden mit 10 cm³ 1-n alkoholischer Kalilauge zwei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Beim Stehen über Nacht kristallisierten 90 mg feine Nadeln aus. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmilzt das Produkt bei 195—196⁰ (nach vorheriger Lösungsmittelabgabe bei 110⁰). Zur Analyse wurde 36 Stunden bei 120⁰ getrocknet.

3,009 mg Subst. gaben 8,42 mg CO₂ und 2,74 mg H₂O
 3,912 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach
Vieböck und *Brecher* 2,297 cm³ 0,02-n Na₂S₂O₃

C₃₁H₅₀O₄ Ber. C 76,48 H 10,36 OCH₃ 6,4 %
 Gef. C 76,30 H 10,18 OCH₃ 6,07 %

Isodiacetyl-siaresinolsäure-methylester (X).

500 mg Acetyl-siaresinolsäure-methylester werden in 15 cm³ Acetanhydrid gelöst und bei Wasserbadtemperatur zwei Stunden mit Salzsäuregas behandelt. Nach 12stündigem Stehen in Salzsäureatmosphäre zersetzt man das Acetanhydrid vorsichtig mit Methanol. Die ausfallenden Kristalle werden gesammelt und sechs mal aus Methylalkohol umkristallisiert. Smpt: 230—232⁰.

Zur Analyse wurde 12 Stunden bei 100⁰ getrocknet.

3,716 mg Subst. gaben 10,109 mg CO₂ und 3,164 mg H₂O
 3,723 mg Subst. gaben 10,128 mg CO₂ und 3,161 mg H₂O

$C_{35}H_{54}O_6$	Ber.	C 73,62	H 9,55%
	Gef.	C 74,19	H 9,53%
		C 74,18	H 9,50%

Wie aus den Analysen ersichtlich ist, wird durch anhaltendes Umkristallisieren aus Methanol eine Acetylgruppe spurenweise verseift. Es wurde daher noch einige Male aus Acetanhydrid weiter gereinigt, wobei im Schmelzpunkt eine kleine Korrektur zu 234 bis 236⁰ eintrat. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120⁰ getrocknet.

3,699 mg Subst. gaben 10,010 mg CO₂ und 3,121 mg H₂O
 3,700 mg Subst. gaben 10,012 mg CO₂ und 3,100 mg H₂O
 3,622 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach
Vieböck und *Brecher* 2,067 cm³ 0,02-n Na₂S₂O₃
 10,487 mg Subst. gaben kein Methan.

$C_{35}H_{54}O_6$	Ber.	C 73,62	H 9,55	OCH ₃ 5,43	OH 0%
	Gef.	C 73,79	H 9,46	OCH ₃ 5,90	OH 0%
		C 73,79	H 9,38%		

$[\alpha]_D = + 41,2^{\circ}$ (c = 0,87; $\alpha = + 0,36^{\circ}$).

Isomonoacetyl-siaresinolsäure-methylester (XI).

250 mg Isodiacyl-siaresinolsäure-methylester (X) werden in 10 cm³ 1-n methylalkoholischer Kalilauge zwei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Dann wird die klare Lösung mit 3 cm³ 2-n Salzsäure langsam in der Hitze versetzt. Das verseifte Produkt kristallisiert darauf beim Abkühlen aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 235—237⁰. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120⁰ getrocknet.

4,042 mg Subst. gaben 11,18 mg CO₂ und 3,56 mg H₂O
 3,702 mg Subst. gaben 10,137 mg CO₂ und 3,187 mg H₂O
 3,691 mg Subst. gaben 10,138 mg CO₂ und 3,233 mg H₂O
 3,773 mg Subst. gaben 10,383 mg CO₂ und 3,290 mg H₂O
 9,400 mg Subst. gaben 0,57 cm³ CH₄ (0⁰/760 mm)

$C_{35}H_{52}O_5$	Ber.	C 74,96	H 9,91	OH 3,22%
	Gef.	C 75,43	H 9,86	OH 4,63%
		C 74,67	H 9,63%	
		C 74,90	H 9,80%	
		C 75,04	H 9,76%	

$[\alpha]_D = + 40,7^{\circ}$ (c = 1,45; $\alpha = + 0,59^{\circ}$).

Reacetylierung: 100 mg Isomonoacetyl-siasesinolsäuremethylester (XI) werden mit 2 cm³ Acetanhydrid und 2 cm³ Pyridin 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand zweimal aus Methanol-Chloroform umkristallisiert. Dann liegt der Schmelzpunkt bei 231—233⁰ und mit Diacetyl-methylester (X) gemischt kann keine Depression festgestellt werden.

Verseifung von Isodiacetyl-siasesinolsäuremethylester.

a) Ein Vorversuch zeigte, daß andauerndes Kochen mit 2-n Kalilauge keine totale Verseifung ergibt:

200 mg Isomonoacetyl-siasesinolsäuremethylester (XI) werden mit 10 cm³ 2-n Kalilauge zwei Tage auf dem Wasserbad erwärmt, dann in Wasser gegossen und die Neutralanteile mit Äther extrahiert (180 mg). Nach neunmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die Substanz bei 235—237⁰ und gibt keine Depression mit Ausgangsmaterial. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110⁰ getrocknet.

3,862 mg Subst. gaben 10,587 mg CO₂ und 3,460 mg H₂O

C ₃₂ H ₅₂ O ₅	Ber.	C 74,96	H 9,91 %
	Gef.	C 74,76	H 10,03 %

$[\alpha]_D = +42,2^{\circ}$ (c = 1,35; $\alpha = +0,57^{\circ}$).

b) 500 mg Isodiacetyl-siasesinolsäuremethylester (X) werden mit 10 cm³ Claisenscher Lauge im Einschlußrohr 10 Stunden auf 150⁰ erhitzt. Der Rohrinhalt wird daraufhin in verdünnte Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Die gewaschene Ätherlösung wird mit Soda versetzt, bis keine weitere Fällung mehr entsteht und dann sorgfältig filtriert (400 mg). Das gesammelte Natriumsalz wird mit 2%iger Sodalösung und Äther gründlich gewaschen und der getrocknete Rückstand zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert (370 mg). Dann wird das Natriumsalz mit Salzsäure zersetzt und die abfiltrierte gut gewaschene und getrocknete Säure aus Essigsäure und nachher aus Methanol umkristallisiert, bis der konstante Schmelzpunkt von 279—280⁰ erreicht war. Die Mischprobe mit Siasesinolsäure ergab keine De-

pression und die Drehung stimmt ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen überein.

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 40,3^{\circ} \quad (c = 1,50 \text{ (in Äthanol)} \quad \alpha = + 0,605^{\circ})$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 39,2^{\circ} \quad (c = 1,43 \text{ (in Äthanol)} \quad \alpha = + 0,56^{\circ}).$$

Aus den Mutterlaugen der obigen Kristallisation wurde mit Diazomethan der Methyl ester hergestellt, der sich ebenfalls identisch erwies mit Siaresinolsäure-methylester.

Oxydationen mit Chromsäure.

Oxydation von Siaresinolsäure-methylester mit Chromsäure:

Siaresinonsäure-methylester (VI).

500 mg Siaresinolsäure-methylester werden in 15 cm³ Eisessig gelöst und dazu 100 mg Chromsäure in 5 cm³ Eisessig (= 1,5 Atome Sauerstoff) bei 35⁰ zugetropft. Die Chromsäure ist innert fünf Minuten verbraucht. Nach dem Verdampfen zur Trockne wird mit Chloroform-Äther und Wasser gelöst. Die Ätherschicht wird mit Soda und eiskalter Lauge gewaschen und der nach dem Abdestillieren verbleibende Rückstand aus Methylalkohol umkristallisiert. Smpt: 212—213⁰. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110⁰ getrocknet.

3,720 mg Subst. gaben 10,465 mg CO₂ und 3,163 mg H₂O

3,751 mg Subst. gaben 10,542 mg CO₂ und 3,175 mg H₂O

C₃₁H₄₈O₄ Ber. C 76,80 H 9,99%

Gef. C 76,71 H 9,51%

C 76,64 H 9,47%

$$[\alpha]_{\text{D}} = + 142,6^{\circ} \quad (c = 2,37; \alpha = + 3,38^{\circ}).$$

Der von *Egli* durch Oxydation mit Chromsäure unter Schwefelsäurezusatz hergestellte Siaresinonsäure-methylester gab mit obigem Produkt keine Depression und auch die Drehung stimmt innerhalb der Fehlergrenze überein ($[\alpha]_{\text{D}} = + 140,5^{\circ}$).

Acetylierung: 100 mg Siaresinonsäure-methylester werden in 5 cm³ Acetanhydrid und 5 cm³ Pyridin gelöst und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand aus Acetanhydrid umkristallisiert. Smpt: 212—213⁰. Mischschmelzpunkt mit Ausgangsmaterial ebenso. Es tritt also keine Acetylierung ein, was durch die Analyse bestätigt wird.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120⁰ getrocknet.

4,301 mg Subst. gaben 12,153 mg CO₂ und 3,716 mg H₂O

3,922 mg Subst. gaben 11,043 mg CO₂ und 3,374 mg H₂O

4,168 mg Subst. gaben 11,737 mg CO₂ und 3,710 mg H₂O

C ₃₁ H ₄₈ O ₄	Ber.	C 76,81	H 9,98 %
	Gef.	C 77,05	H 9,67 %
		C 76,78	H 9,63 %
		C 76,79	H 9,96 %

Versuche zur Weiteroxydation.

a) 500 mg Siaresinonsäure-methylester werden in 15 cm³ Eisessig gelöst und dazu 300 mg Chromsäure in 10 cm³ Eisessig zugegeben. Nach einer Woche wird die überschüssige Chromsäure mit Methylalkohol zerstört und in gewohnter Weise aufgearbeitet. Der Neutralanteil (330 mg) wird 4 mal aus Methanol-Chloroform umkristallisiert und schmilzt dann bei 212—213⁰. Mit Ausgangsmaterial gemischt, zeigt die Substanz keine Depression des Schmelzpunktes. Während hingegen das Spektrum des Siaresinonsäure-methylesters das für Ketogruppen charakteristische Maximum bei 2900 Å (log ε = 2,0) aufweist, zeigt die hier gewonnene Substanz dieses Maximum nur als leichten Absatz, während das Hauptmaximum bei 2500 Å (log ε = 3,5) liegt und einen geringen Gehalt an α, β-ungesättigtem Keton vermuten läßt.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120⁰ getrocknet.

3,789 mg. Subst. gaben 10,677 mg CO₂ und 3,275 mg H₂O

3,655 mg Subst. gaben 10,320 mg CO₂ und 3,114 mg H₂O

10,244 mg Subst. gaben 0,67 cm³ CH₄ (0⁰/760 mm)

C ₃₁ H ₄₈ O ₄	Ber.	C 76,80	H 9,99	OH 3,51 %
	Gef.	C 76,84	H 9,67	OH 5,00 %

[α]_D = + 139,0⁰ (c = 0,82; α = + 1,14⁰).

b) 500 mg Siaresinonsäure-methylester werden in 15 cm³ Eisessig gelöst. Eine Lösung von 100 mg konzentrierter Schwefelsäure in 5 cm³ Eisessig wird dazu getropft und schließlich 300 mg Chromsäure in 10 cm³ Eisessig zugegeben. Nach 4 Tagen wird die überschüssige Chromsäure zerstört und in üblicher Weise aufgearbeitet. 400 mg Neutralanteile werden 7 mal aus Methanol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt langsam auf 212—213⁰ steigt.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110° getrocknet.

3,882 mg Subst. gaben 10,935 mg CO₂ und 3,446 mg H₂O
 9,445 mg Subst. gaben 0,46 cm³ CH₄ (0°/ 760 mm)

C ₃₁ H ₄₈ O ₄	Ber.	C 76,81	H 9,98	OH 3,51 %
	Gef.	C 76,82	H 9,93	OH 3,72 %

[α]_D = + 139,5° (c = 2,55; α = + 3,55°).

Oxydation von Acetyl-siarsinolsäure
 methylester:

Acetyl-siarsinolsäure-methylester (VIII).

500 mg Acetyl-siarsinolsäure-methylester gelöst in 10 cm³ Eisessig werden mit 100 mg Chromsäure in 5 cm³ Eisessig (= 1,3 Atome Sauerstoff) bei Zimmertemperatur oxydiert. Nach drei Stunden wurde wie üblich aufgearbeitet. Mit Soda und Lauge ließen sich Spuren von sauren Produkten entfernen. Der Neutralanteil (400 mg) wird aus Methylalkohol, unter Chloroformzusatz zum Lösen, in feinen Nadeln umkristallisiert. Aus Acetanhydrid bilden sich derbe Nadelbüschel. Smpt: Sintern bei 235°, Smpt bei 244—247°.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120° getrocknet.

3,726 mg Subst. gaben 10,219 mg CO₂ und 3,094 mg H₂O
 3,688 mg Subst. gaben 10,106 mg CO₂ und 3,107 mg H₂O

C ₃₂ H ₅₀ O ₅	Ber.	C 75,23	H 9,57 %
	Gef.	C 74,79	H 9,38 %
		C 74,73	H 9,42 %

Die Substanz wurde deshalb nochmals 24 Stunden bei 130° getrocknet.

3,735 mg Subst. gaben 10,397 mg CO₂ und 3,236 mg H₂O
 3,670 mg Subst. gaben 10,157 mg CO₂ und 3,130 mg H₂O

C ₃₂ H ₅₀ O ₅	Ber.	C 75,23	H 9,57 %
	Gef.	C 75,91	H 9,71 %
		C 75,47	H 9,54 %
		C 75,40	H 9,54 %

[α]_D = + 107,6° (c = 1,56; α = + 1,675°).

Das Spektrum zeigt das für Ketogruppen charakteristische Maximum bei 2900 Å (log ε = 1,3).

Semicarbazon: 100 mg Substanz werden in gewohnter Weise mit Semicarbazid-acetat behandelt. Nach zwei Tagen wird weitgehend eingedampft. Die ausfallenden Nadeln erwiesen sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als Ausgangsmaterial.

Verseifung zum Siaresinolonsäure - methylester (XI).

200 mg Acetyl-siaresinolonsäure-methylester (VIII) werden mit 20 cm³ 1-n methylalkoholischer Kalilauge eine Stunde gekocht. Dann wird in Wasser gegossen und die alkalische Lösung ausgeäthert. (150 mg). Der Neutralanteil wird in Methylalkohol gelöst und unter Wasserzusatz zum Kristallisieren gebracht. Nach 5maligem Umlösen liegt der Schmelzpunkt bei 209—210°. Die Mischprobe mit Siaresinonsäure-methylester ergibt eine Depression von über 20°.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110° getrocknet.

3,760 mg Subst. gaben 10,577 mg CO₂ und 3,284 mg H₂O
 3,620 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach
Vieböck und *Brecher* 2,328 cm³ 0,02-n Na₂S₂O₃
 11,497 mg Subst. gaben 0,78 cm³ CH₄ (0°/760 mm)
 C₃₁H₄₆O₄ Ber. C 76,80 H 9,99 OCH₃ 6,43 OH 3,51 %
 Gef. C 76,71 H 9,77 OCH₃ 6,65 OH 5,18 %
 [α]_D = - 229,0° (c = 1,42; α = - 3,26 %).

Das Spektrum zeigt nicht mehr den für Ketogruppen charakteristischen Verlauf.

Acetylierung: 100 mg Siaresinolonsäure - methylester werden in 1 cm³ Acetanhydrid und 1 cm³ Pyridin 48 Stunden stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Acetanhydrid umkristallisiert, bis der konstante Schmelzpunkt von 211—212° erreicht ist.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110° getrocknet.

4,206 mg Subst. gaben 11,613 mg CO₂ und 3,633 mg H₂O
 C₃₂H₅₀O₄ Ber. C 75,23 H 9,57 %
 Gef. C 75,29 H 9,67 %
 [α]_D = - 203,0° (c = 0,98; α = - 1,99 %).

Oxydation von Isomonoacetyl-siaresinolsäure-
methylester:

Isomonoacetyl-siaresinonsäure-methylester
(XII).

130 mg Isomonoacetyl-siaresinolsäure-methylester werden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit 25 mg Chromsäure in 1,25 cm³ Eisessig (= 1,5 Atome Sauerstoff) bei Zimmertemperatur oxydiert. Nach 24 Stunden wird die rein grüne Lösung wie gewohnt aufgearbeitet. Saure Anteile treten nur spurenweise auf, und die 120 mg Neutralanteile werden 5 mal aus Methylalkohol umkristallisiert. Smpt: 218—220°.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110° getrocknet.

3,738 mg Subst.	gaben	10,188 mg CO ₂	und	3,113 mg H ₂ O
3,944 mg Subst.	gaben	10,845 mg CO ₂	und	3,344 mg H ₂ O
C ₃₃ H ₅₀ O ₅	Ber.	C 75,24	H	9,57%
	Gef.	C 74,81	H	9,38%
		C 74,99	H	9,49%

$$[\alpha]_D = +50,4^\circ \quad (c = 1,43; \alpha = +0,72^\circ).$$

Verseifung: 200 mg des Produktes (XII) werden mit 10 cm³ 2-n Kalilauge zwei Tage auf dem Wasserbad gekocht. Dann wird in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen und gründlich ausgewaschen. Der neutrale Rückstand wurde aus Methanol-Chloroform 6 mal umkristallisiert. Smpt: 218—220°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial lag an derselben Stelle. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120° getrocknet.

3,870 mg Subst.	gaben	10,672 mg CO ₂	und	3,331 mg H ₂ O
C ₃₃ H ₅₀ O ₅	Ber.	C 75,24	H	9,57%
	Gef.	C 75,20	H	9,63%

Es hat also keine Verseifung stattgefunden.

Oxydation von isomerisiertem Acetyl-siaresinol-
säure-methylester.

200 mg des mit Salzsäure isomerisierten Acetyl-methylesters werden in 15 cm³ Eisessig gelöst und mit 38 mg Chromsäure in 2 cm³ Eisessig versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird die rein

grüne Lösung eingedampft und wie gewohnt aufgearbeitet. Mit Alkali läßt sich keine Säure entfernen und der erhaltene Neutralanteil wird 4 mal aus Methylalkohol umkristallisiert. Smpt: 221 bis 223⁰.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110⁰ und 24 Stunden bei 130⁰ getrocknet, wobei ein Teil der Substanz an das Deckgläschen wegsублимиert.

3,705 mg Subst. gaben 10,206 mg CO₂ und 3,289 mg H₂O

C ₂₃ H ₃₀ O ₅	Ber.	C 75,24	H 9,57%
	Gef.	C 75,12	H 9,93%

Ein Teil des Sublimats ergab folgende Analyse:

3,572 mg Subst. gaben 10,00 mg CO₂ und 3,15 mg H₂O

	Gef.	C 76,34	H 9,87%
--	------	---------	---------

$[a]_D = + 62,2^{\circ}$ (c = 0,64; $\alpha = + 0,40^{\circ}$).

Sem i c a r b a z o n: 100 mg des erhaltenen Acetyl-ketons werden in wenig Chloroform gelöst und mit Semicarbazid-acetat in Methanol behandelt. Nach 24 Stunden wird die Lösung in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Der Rückstand kristallisiert aus Methylalkohol in Nadeln vom Smpt: 219—221⁰. Die Mischprobe mit Ausgangsmaterial zeigte keine Depression.

V e r s e i f u n g: 80 mg des Oxydationsproduktes werden mit 4 cm³ 1-n methylalkoholischer Kalilauge zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die resultierende Lösung wird in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Neutralanteil wiegt 70 mg und läßt sich aus Methylalkohol unter Wasserzusatz umkristallisieren. Dabei entstehen oft gelatinöse Fällungen. Nach 7 Kristallisationen ist der konstante Smpt von 195—197⁰ erreicht. Mit Siare-sinonsäure-methylester und Siare-sinolonensäure-methylester ergeben sich große Schmelzpunktsdepressionen. Zur Analyse wurde 48 Stunden bei 110⁰ getrocknet.

3,892 mg Subst. gaben 10,958 mg CO₂ und 3,504 mg H₂O

C ₂₁ H ₄₆ O ₄	Ber.	C 76,81	H 9,98%
	Gef.	C 76,78	H 10,07%

Oxydation von Siaresinolsäure-methylester
(IX).

200 mg Keto-ester werden mit der berechneten Menge Chromsäure (1,5 Atome Sauerstoff) in 10 cm³ Eisessig gelöst und 4 Tage stehen gelassen. Dann wird die grüne Lösung eingedampft und nach der schon öfters beschriebenen Methode weiter aufgearbeitet. Mit Alkali ließen sich 10 mg Öl entfernen und der verbleibende Neutralanteil (150 mg) wurde 5 mal aus Methylalkohol unter Wasserzusatz umkristallisiert. Smpt: 193—194°. Mit Ausgangsmaterial konnte keine Schmelzpunktsdepression beobachtet werden. Wie die Analyse und die Drehung zeigt, sind aber die Produkte nicht identisch. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 110° getrocknet.

4,226 mg Subst. gaben 11,981 mg CO₂ und 3,596 mg H₂O

10,224 mg Subst. gaben kein Methan

C ₃₁ H ₄₄ O ₄	Ber.	C 77,13	H 9,61	OH 0%
	Gef.	C 77,31	H 9,53	OH 0%

[α]_D = -189,0° (c = 2,07; α = -3,92°).

Acetyl-ketodihydro-siaresinolsäure-methylester (III).

1,5 g Acetyl-methylester werden auf dem Wasserbad in 50 cm³ Eisessig in Lösung gebracht. Dazu läßt man bei 80° langsam eine Lösung von 15 cm³ Perhydrol in 15 cm³ Eisessig zutropfen. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei derselben Temperatur gelassen und dann solange heißes Wasser eingespritzt, bis eine Trübung entsteht. Beim Abkühlen kristallisiert das Oxydationsprodukt fast vollständig aus. Es hat sich notwendig erwiesen, die Substanz aus Acetanhydrid umzulösen, da mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (Methanol, Äthanol) sehr rasch eine teilweise Umesterung stattfindet. Nach 6maligem Kristallisieren schmilzt die Substanz etwas unscharf bei 227—229°. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 130° getrocknet.

4,011 mg Subst. gaben 10,678 mg CO₂ und 3,435 mg H₂O

C ₂₃ H ₃₂ O ₆	Ber.	C 72,75	H 9,62%
	Gef.	C 72,60	H 9,38%

Mit Tetranitromethan entsteht keine Gelbfärbung.

Isodiacetyl-keto-siaresinolsäure-methylester
(II).

1,5 g Isodiacetyl-siaresinolsäure-methylester (X) werden in 50 cm³ Eisessig suspendiert und mit 1 g Chromsäure, gelöst in 25 cm³ Eisessig, unter starkem Rühren langsam versetzt. Nach 12 Stunden wird eine Stunde auf 80⁰ erhitzt und dann die überschüssige Chromsäure mit Methanol zerstört. Das Oxydationsprodukt wird mit Wasser ausgefällt und 6 mal aus Methylalkohol umkristallisiert. Smpt: 271,5—272,5⁰. Zur Analyse wurde 30 Stunden bei 110⁰ getrocknet.

3,626 mg Subst. gaben 9,584 mg CO₂ und 2,980 mg H₂O

3,700 mg Subst. gaben 9,806 mg CO₂ und 3,051 mg H₂O

C ₃₅ H ₃₂ O ₇	Ber.	C 71,88	H 8,96%
	Gef.	C 72,08	H 9,19%
		C 72,27	H 9,22%

Wie die Analysen zeigen, ist eine Acetylgruppe teilweise verseift worden. Es wurde daher das Produkt nochmals mit Acetanhydrid-Pyridin reacyliert und darauf zweimal aus Acetanhydrid umkristallisiert. Smpt: 272—273⁰. Mit Tetranitromethan ergibt die Substanz keine Gelbfärbung. Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 130⁰ getrocknet.

3,724 mg Subst. gaben 9,843 mg CO₂ und 3,009 mg H₂O

3,766 mg Subst. gaben 9,933 mg CO₂ und 3,052 mg H₂O

C ₃₅ H ₃₂ O ₇	Ber.	C 71,88	H 8,96%
	Gef.	C 72,08	H 9,04%
		C 71,93	H 9,07%

$[\alpha]_D = + 15,5^0$ ($c = 1,16$; $a = + 0,18^0$).

Das Spektrum zeigt das für α, β -ungesättigte Ketone charakteristische Maximum bei 2500 Å ($\log \epsilon = 4,5$).

Oxydation von Isodiacetyl-siaresinolsäure-
methylester mit Selendioxyd.

500 mg Isodiacetyl-methylester Smpt 230—232⁰ ($[\alpha]_D = + 41,2^0$) werden in 40 cm³ Eisessig heiß gelöst und mit 500 mg

Selendioxyd 24 Stunden gekocht. Die rote Lösung wird vom ausgeschiedenen Selen befreit und in der früher beschriebenen Art aufgearbeitet.

Das Chromatographieren ergab eine erste Fraktion mit Benzol (230 mg) als hellrotes Öl. Mit Methanol läßt sich ein kristallisiertes Produkt erhalten, das nach siebenmaligem Umlösen bei 233—234⁰ schmilzt und mit Ausgangsprodukt gemischt eine Depression von 40⁰ zeigt.

Zur Analyse wurde 24 Stunden bei 120⁰ getrocknet.

3,949 mg Subst. gaben 10,675 mg CO₂ und 3,260 mg H₂O

C ₃₅ H ₅₂ O ₈	Ber.	C 73,90	H 9,22%
	Gef.	C 73,72	H 9,24%

$[\alpha]_D = + 36,3^0$ ($c = 1,02$; $\alpha = + 0,37^0$).

Mit Äther-Benzol lassen sich weitere 180 mg gelbes Öl eluieren, das sich nach einigen Kristallisationen nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch erwies mit dem oben beschriebenen Produkt. Das mit Äther ausgewaschene Öl hingegen (50 mg) konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Im Gegensatz zum entsprechenden Dehydrierungsprodukt der Sumaresinolsäure zeigt das Spektrum außer einem schwachen Maximum bei 2750 Å ($\log \epsilon = 1,2$) nur die immer auftretende Endabsorption.

Sämtliche Analysen und Spektren sind im Mikrochemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule unter Leitung von Privatdozent Dr. *M. Furter* ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, ihm auch hier meinen Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Ich wurde am 16. Juli 1913 in Flawil (St. Gallen) geboren und besuchte dort die Primar- und Sekundarschule. Vom Jahre 1929 bis 1933 war ich Schüler der technischen Abteilung der Kantonschule St. Gallen und trat nach abgelegter Maturitätsprüfung in die chemische Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ein. Nach 7semestrigem Studium bestand ich die Diplomprüfung und bekleidete in den letzten zwei Jahren seit 1937 eine Assistentenstelle am organisch-chemischen Institut der Hochschule.