

Zur Kenntnis der Sumaresinolsäure

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Hans Hösli, dipl. Ingenieur-Chemiker

aus Glarus

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David

Weida i. Thür. 1935

Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen

Leer - Vide - Empty

**Meiner lieben Mutter in tiefer Dankbarkeit.
Meinem Vater zum Gedächtnis.**

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule auf Anregung von

Herrn Professor Dr. L. Ruzicka

ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für sein Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen, danken auch für die erfahrungsreiche Zeit, die ich unter seiner Leitung als Assistent verbringen durfte.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Theoretischer Teil	9
Die Bruttoformel der Sumaresinolsäure	10
Die Funktionen der Sauerstoffatome	11
Die Doppelbindungen	13
Die Einwirkung von Mineralsäure	16
Die Oxydation mit Chromsäure	17
Über das Kohlenstoffgerüst der Triterpene	21
Experimenteller Teil	32
Die Gewinnung der Sumaresinolsäure	32
Die Bruttoformel der Sumarinolsäure	34
Die Ester der Sumaresinolsäure	35
Veresterung mit Dimethylsulfat	35
Veresterung mit Diazomethan	36
Äthylester der Sumaresinolsäure	36
Verseifung von Sumaresinolsäure-methylester	37
Mono-Acetyler der Sumaresinolsäure	37
Verseifung der Acetylgruppe	38
Acetyl-sumaresinolsäure-äthylester	39
Acetyl-anhydro-sumaresinolsäure-methylester	39
Iso-sumaresinolsäure-methylester-diacetat	40
Oxydation mit Benzopersäure	40
Sumaresinolsäure- δ -oxy- γ -laktone	41
Oxydation der Sumaresinolsäure mit Chromsäure	42
Oxydation mit Schwefelsäurezusatz	43
δ -Keto-sumaresinolsäure- γ -laktone	43
Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure	44
Oxydation mit Schwefelsäurezusatz	45
Oxydation von Acetyl-sumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure	46
Sumaresinonsäure-methylester und Derivate	47
Acetyl-sumaresinonsäure-äthylester	48
Bromierung von Acetyl-sumaresinonsäure-methylester	49
δ -Keto-sumaresinonsäure-methylester	49
Verseifung von Acetyl-sumaresinonsäure-methylester im Bombenrohr	50
Anhydrid: Acetyl-sumaresinonsäure-essigsäure	51
Bromlaktone der Sumaresinonsäure	52

	Seite
Bromlaktone der Sumaresinolsäure	52
Acetyl-bromlaktone	53
Iso-bromlaktone	53
Iso-bromlaktone-acetat	54
Anhydro-bromlaktone	54
Acetyl-anhydro-bromlaktone	55
Anhydro-sumaresinolsäure	55
Brom-dimethoxy-sumaresinolsäure-bromlaktone	56
Iso-diacetyl-sumaresinolsäure-bromlaktone	57
Iso-diacetyl-sumaresinolsäure	58
Iso-diacetyl-sumaresinolsäure-methylester	58
Iso-diacetyl-sumaresinol- δ -oxy- γ -laktone	58
Iso-diacetyl-sumaresinol- δ -keto- γ -laktone	59
δ -Keto-iso-diacetyl-sumaresinolsäure-methylester	60
Die Dehydrierung der Sumaresinolsäure	60
Mit Selen	60
Mit Palladium	65
Die Dehydrierung der Oleanolsäure	66
Mit Selen	66
Mit Palladium	69
Die Dehydrierung des Hederagenins mit Palladium	71
Literaturverzeichnis	74

Theoretischer Teil.

Die Sumatrabenzoe ist das auf Wundreiz ausgeschiedene Harz von *Styrax benzoin Dryander*, einer *Styrax*art, die im Osten und Norden von Sumatra, ferner in Westjava angetroffen wird.

Die ersten Angaben über die Analyse des Harzes machten Tschirch und Lüdy (1) im Jahre 1893. Sie fanden bei der Untersuchung der Siam- und Sumatrabenzoe einen identischen Harzalkohol, das Benzoresinol, dem sie die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ zuschrieben.

Daß die beiden Harzkörper nicht identisch sind, ergaben die Untersuchungen Reinitzers (2) im Jahre 1914. Der Autor erkannte den Säurecharakter der beiden Substanzen und begründete für die aus Siambenzoe gewonnene Siaresinolsäure die Formel $C_{30}H_{48}O_4$, während seine Schüler Zinke und Lieb (3) bei der Untersuchung der Sumatrabenzoe neben der rechtsdrehenden Sumaresinolsäure, deren Formel durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen auf $C_{30}H_{48}O_4$ festgelegt wurde, noch einen linksdrehenden Körper, das l-Benzoresinol auffanden, dem sie die Formel $C_{29}H_{44}O_4$ zuschrieben.

Nach den Angaben von Zinke und Lieb schmilzt die Sumaresinolsäure, die über das gut zu reinigende Natriumsalz hergestellt worden war, bei 298—299°.

Ferner wurde von den oben genannten Autoren der Methyl- und Äthylester der Säure hergestellt und beschrieben. Über die Natur der nicht an der Carboxylgruppe beteiligten Sauerstoffatome konnten keine Angaben gemacht werden, da weder Bildung von Acetaten noch Oximen beobachtet werden konnten. Dagegen gelang es Zinke (4) bei der Oxydation der Sumaresinolsäure mit Chromsäure eine Säure zu fassen, der er die Formel $C_{27}H_{42}O_4$ zuschrieb.

Winterstein und Egli (5) arbeiteten 1931 ein neues Isolierungsverfahren für die Sumaresinolsäure aus, charakterisieren die Säure als Dioxysäure (Nachweis nach Zerewitinoff), beschreiben einen reinen Methylester und weisen ferner das Vorhandensein einer Doppelbindung durch Bromlactonbildung nach. Als Bruttoformel veranworteten die Autoren $C_{31}H_{50}O_4$ und zählen die Sumaresinolsäure zu den Sapogeninen, mit denen die Harzsäure auch in ihrer toxischen Wirkung auf Fische große Ähnlichkeit besitzt.

Die Bruttoformel der Sumaresinolsäure.

Die erste Frage bei der Bestimmung der Bruttoformel eines Körpers gilt der Einheitlichkeit der verwendeten Präparate. Naheliegend ist ja die Vermutung, daß bei der Entstehung von hochmolekularen Naturstoffen, seien es nun isomere oder aber durch oxydative Einflüsse entstandene, Begleitkörper von großer Ähnlichkeit auftreten können. Die Herstellung homogener Präparate wird in solchen Fällen stets auf große Schwierigkeiten stoßen. Man denke nur an das Gemisch der Alantolaktone (6) oder an die Elemisäure (7) und ihre Begleiter.

Die in der Triterpenreihe einzig dastehende Tatsache, daß die Sumaresinolsäure ein in Wasser gut lösliches Natriumsalz liefert, dürfte vor allem der Grund sein, weshalb aus Sumatrabenzoe verschiedener Provenienz immer übereinstimmende homogene Präparate erhalten wurden. Die Reinigung des Natriumsalzes läßt sich so weit treiben, daß die daraus gewonnene Säure rasch rein erhalten wird. Erwähnt sei hier das Verhalten der Sumaresinonsäure: Schon die Oxydation eines Hydroxyls zum Keton genügt, um die Säure in wässerigen Alkalien beinahe unlöslich werden zu lassen.

Lieb und Zinke stellten für die Sumaresinolsäure die Formel $C_{30}H_{48}O_4$ auf, während Winterstein und Egli nach ihren Befunden auf die um ein C-Atom reichere Formel schließen. Es sind hier die von diesen Autoren sowie die von uns ermittelten Extremwerte zusammengestellt. Die in Klammern angeführten Zahlen geben die Anzahl der ausgeführten Bestimmungen an.

Lieb und Zinke:

Molekulargewicht:

C 76,14 — 76,21 (4); H 10,04 — 10,24 (3); —

Winterstein und Egli:

C 76,66 — 76,88 (3); H 10,11 — 10,38 (3); 484, 488

Ruzicka, Furter und Hösli, vergl. Helv. XV, 472:

C 76,18 — 76,28 (3); H 10,28 — 10,33 (3); 470,1 — 473,3 (4)

$C_{30}H_{48}O_4$. C 76,20; H 10,24%; Molekulargewicht: 472,4.

$C_{31}H_{50}O_4$. C 76,48; H 10,36%; Molekulargewicht: 486,4.

$C_{30}H_{46}O_4$. C 76,53; H 9,86%; Molekulargewicht: 470,4.

Die unter Molekulargewicht aufgeführten Werte ergaben sich durch Titration. Es hat sich gezeigt, daß sorgfältig durchgeführte Titrations zuverlässige Entscheidung zwischen Homologen ermöglichen. Bei der

abwechselnd eingeschalteten Titerkontrolle durch reinste Dextro-Pimarsäure beträgt die Fehlergrenze der Bestimmungen 3—4, während Homologe Molekulargewichtsdifferenzen von 14 Einheiten aufweisen.

Schwer erklärlich sind die hohen Werte von Winterstein und Egli, die zum Teil sogar den theoretischen Wert für C_{31} überschreiten.

In der Annahme, daß zu scharfes Trocknen der Grund sein könnte, wurde von uns ein bei 200° getrocknetes Präparat analysiert und titriert. Es ergaben sich jedoch normale Werte.

Die Funktionen der Sauerstoffatome.

Reinitzer hatte den Säurecharakter der Sumaresinolsäure erkannt. Lieb und Zinke beschrieben das Natriumsalz sowie den Methyl- und den Äthyl-ester der Säure. Die Funktionen der beiden restlichen Sauerstoffatome konnten jedoch nicht näher charakterisiert werden, da Hydroxyl- und Carbonyl-Reagentien ohne Einfluß blieben.

Die Ester der Sumaresinolsäure werden selbst durch Kochen mit 10 %iger alkoholischer Lauge nicht gespalten, erst die Behandlung mit Claisenscher Lauge im Einschlußrohr bei 200° ermöglicht die Verseifung. Dieses Verhalten teilt die Sumaresinolsäure mit den übrigen Säuren der Triterpenreihe. Die starke Hinderung läßt uns schließen, daß die Bindung der Carboxylgruppe tertiärer Natur ist.

Daß die restlichen Sauerstoffatome zwei Hydroxylen entsprechen, ergab die Bestimmung nach Zerewitinoff. Nach dem von Bergmann und Fischer in der Zuckerreihe angewandten Verfahren konnten schließlich Mono-acetyl-derivate hergestellt werden, später gelang es dann auch unter dem isomerisierenden Einfluß starker Mineralsäure Iso-diacetate zu isolieren, so daß die Hydroxylnatur dieser beiden Sauerstoffatome gesichert ist.

Über die Natur der einen Hydroxylgruppe gibt die Selen-Dehydrierung Aufschluß. Fast durchwegs läßt sich bei der Dehydrierung hydroxylgruppentragender Triterpene ein in allen bisher bekannten Fällen identisches Trimethylnaphtol isolieren, das der Ursprungs-Hydroxylgruppe sekundären Charakter zuweist. Gleichzeitig erkennen wir, daß diese Hydroxylgruppe im Gerüst vieler Naturstoffe dieselbe Stelle einnimmt (vgl. auch Kapitel „Gerüst“).

Daß die erwähnte Hydroxylgruppe sekundärer Natur sein muß, ergibt sich ebenfalls aus dem Ergebnis der Chromsäure-Oxydation.

Wenn es auch im Falle der Sumaresinolsäure nie gelang, die durch Oxydation entstandene Carbonylgruppe durch Derivate zu charakterisieren, so wird doch das Vorliegen einer Ketogruppe durch ihre leichte Bromierbarkeit zum α -Bromketon wahrscheinlich gemacht. Die Bromierbarkeit zu einem Mono- und einem Di-Brom-Keton zeigt dann auch, daß die Ketogruppe von einer Methylengruppe flankiert wird.

Während die sekundäre Hydroxylgruppe des Hederagenins und der Oleanolsäure leicht Hydroxylderivate gibt, ist die analoge Stelle bei der Sumaresinolsäure starker Hinderung unterworfen. Diese strukturelle Besonderheit kommt sogar bei der durch Oxydation erhaltenen Ketogruppe zum Ausdruck, die, wie schon erwähnt, mit Carbonylreagentien nicht umgesetzt werden kann.

Da die Umgebung der Hydroxylgruppe infolge des bei der Dehydrierung auftretenden Trimethylnaphtols in den erwähnten drei Fällen in groben Zügen kongruent ist, so kann angenommen werden, daß die zweite Hydroxylgruppe für diese Hinderung verantwortlich ist.

Da bei oxydativen Eingriffen nie das Auftreten einer neuen Carboxylgruppe beobachtet werden konnte, muß primäre Bindung dieser zweiten Hydroxylgruppe, wie dies beim Hederagenin der Fall ist, abgelehnt werden. Da die Einwirkung von Chromsäure auf Sumaresinolsäure und ihre Ester immer nur Mono-ketone liefert, muß die Bindung dieser Hydroxylgruppe tertiärer Natur sein.

Über ihre relative Stellung zur sekundären Hydroxylgruppe läßt sich nichts Positives aussagen, da unter den verschiedensten Bedingungen Acetylierung nie erzielt werden konnte.

Nach dem Gesagten würden sich die vier Sauerstoffatome der Sumaresinolsäure über folgende Gruppierungen verteilen:

Eine Carboxylgruppe; ihre Esterifizierbarkeit und umgekehrt die Verseifung ihrer Ester ist stark gehindert. Ihre Bindungsart ist tertiärer Natur.

Eine sekundäre Hydroxylgruppe; ihre Lage ist stark gehindert. Ihre Bindungsstelle im Gesamtgerüst wird durch die Selen-Dehydrierung aufgeklärt.

Eine schwer acetylierbare tertiäre Hydroxylgruppe. Ihre Lage ist unbestimmt. In Betracht zu ziehen wäre noch stark gehinderte sekundäre Lage.

Die Doppelbindungen.

Die Sumaresinolsäure und ihre Ester geben mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung. Auf Grund dieser für Doppelbindungen charakteristischen Farbreaktion muß auf das Vorhandensein einer oder mehrerer Doppelbindungen geschlossen werden.

Versuche, die Anzahl der Doppelbindungen durch katalytische Hydrierung zu bestimmen, mißlingen. Dieses Verhalten ist durchaus analog den übrigen ungesättigten Säuren der Triterpene und den Amyrinen. Bekannte Ausnahmen machen in dieser Beziehung nur die beiden Triterpenalkohole Betulin und Lupeol.

Winterstein und Mitarbeiter zeigten am Beispiel des Hedera-genis und der Oleanolsäure, daß die durch Entfernen der Carboxylgruppen gewonnenen ungesättigten Alkohole der Hydrierung zugänglich sind (8). Die gegenseitige Lage von Carboxyl und Doppelbindung ist demnach für die starke Beeinträchtigung der Reaktionsfähigkeit der letzteren verantwortlich.

Auch bei der Sumaresinolsäure wurde versucht die Carboxylgruppe durch thermische Zersetzung zu entfernen, um zu einem vereinfachten Molekül zu gelangen. Doch zeigten die erhaltenen amorphen Produkte, wohl infolge ihrer außerordentlichen Löslichkeit in allen organischen Solventien, keine Neigung zur Kristallisation.

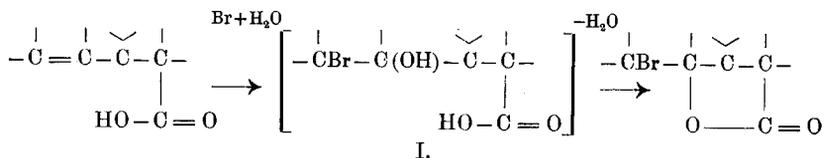
In einer weiteren Arbeit macht Winterstein darauf aufmerksam, daß die Doppelbindungen der Triterpene von Benzopersäure in üblicher Weise zu Oxyden oxydiert werden können (9), doch zeigte später Ruzicka und Frank am Beispiel der Dextropimarsäure, daß durch Dehydrierungserscheinungen die Resultate der Benzopersäuretitration stark beeinträchtigt werden können (10). So ergibt sich die Notwendigkeit, stets noch nach präparativer Methode die entstandenen Oxyde zu isolieren, um durch Analyse den Titrationsbefund zu stützen.

In der Bestimmung der Molekularrefraktion haben wir nun ein Mittel an der Hand, das in einfacher Weise gestattet, die Anzahl der Doppelbindungen zu ermitteln. Die Messungen an Sumaresinolsäure-methylester und Acetyl-sumaresinonsäure-methylester ergaben in beiden Fällen die Anwesenheit zweier Doppelbindungen. Bestätigt wurde dieser Befund teilweise durch die Benzopersäuretitration. Bei dieser Methode zeigte sich ein deutlicher Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der beiden Doppelbindungen. Während Oxydation mit verdünnter Benzopersäurelösung das Vorhandensein nur einer Äthylen-

lücke anzeigt, verdoppeln sich die Werte bei Anwendung größerer Konzentrationen. Dieser Befund würde sich gut decken mit der Tatsache, daß es bisher nicht gelang die zweite Doppelbindung chemisch irgendwie zu erfassen. Da sie sich selbst im Verhalten gegen Tetranitromethan nicht manifestiert, könnte angenommen werden, daß sie sich in α - β -Stellung zu einer der beiden Hydroxylgruppen befinden müßte. Es gelang jedoch nicht, Oxyde der Benzopersäureeinwirkung kristallin zu erhalten, womit die Titrationsergebnisse stark beeinträchtigt werden. Es wäre noch denkbar, daß das Vorhandensein einer zweiten Doppelbindung nur vorgetäuscht würde. Diese Annahme ergäbe dann allerdings für die Molekularrefraktionen unwahrscheinlich hohe Exaltationen.

Bei der Bruttoformel $C_{30}H_{48}O_4$ und Annahme zweier Doppelbindungen ergibt sich für die Sumaresinolsäure ein aus vier Ringen bestehendes Gerüst. Nach dem Gesagten ist jedoch noch pentacyklische Struktur in Betracht zu ziehen.

Über die Lage der einen Doppelbindung gibt uns das Wintersteinsche Bromlaktone Aufschluß. In Analogie an die Bougaultschen Jod-laktone hat Winterstein seiner Zeit folgenden Reaktionsverlauf angenommen (11):



Das Zustandekommen des Bromlaktone rings würde also auf das Vorliegen einer β - γ - oder γ - δ -ungesättigten Säure hinweisen.

Während die Sumaresinolsäure bei der Bromierung in alkalischer Lösung ein normales Bromlaktone liefert, ergeben sich bei der sauren Bromierung je nach Wahl des Lösungsmittels verschiedene Folge-reaktionen.

Bei der Bromierung in Alkohol bewirkt der Bromwasserstoff, der bei dieser Reaktion frei werden muß, eine Isomerisierung. Wir wollen das erhaltene neutrale und gesättigte Bromlaktone als Iso-bromlaktone bezeichnen. Man könnte annehmen, daß die zweite Doppelbindung an dieser Bromlaktonebildung beteiligt wäre. In diesem Falle würde die Regeneration des Bromlaktone mit Zink und Eisessig zu normaler

Sumaresinolsäure führen: es wird jedoch eine isomere Säure isoliert. Da Sumaresinolsäure-isobromlaktone bei der Acetylierung nur ein Mono-acetat liefert, ist die Isomerie nicht derselben Art, wie wir sie später bei der Bromierung in Acetanhydrid antreffen, die zu einem Iso-diacetyl-bromlaktone führt. Die Bildung von Iso-bromlaktone läßt sich also zur Not nur mit einer Doppelbindungsverschiebung erklären. Auf alle Fälle müssen wir annehmen, daß dem Zustandekommen der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Bromlaktone dieselbe Isomerisierung vorangeht, wie wir sie eben kennen gelernt haben.

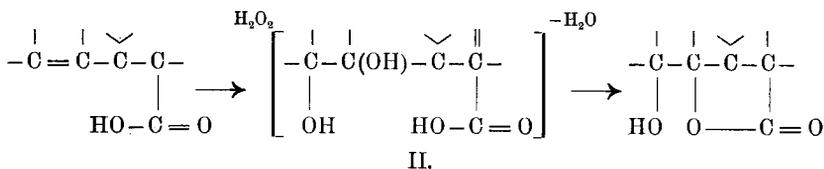
Die Bromierung der Sumaresinolsäure in Chloroform führt zu einem neutralen, ungesättigten Bromlaktone. Die Analysen lassen erkennen, daß die während der Reaktion herrschende stark saure Reaktion den Austritt eines Mols Wasser zur Folge gehabt hat. Die leicht verlaufende Acetylierung dieses „Anhydro-bromlaktone“ zeigt schon, daß es sich um den Verlust einer Hydroxylgruppe handelt: Die Regeneration des Anhydro-bromlaktone mit Zink und Eisessig führt zur Anhydro-sumaresinolsäure, deren Acetylmethylester identisch ist mit dem Acetyl-anhydro-ester, der bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetylsumaresinolsäure-methylester erhalten wird. Diese Identität beweist den Wasseraustritt an der Stelle der sekundären Hydroxylgruppe.

Bei kräftiger Überbromierung von Sumaresinolsäure in methylalkoholischer Lösung wird ein Bromlaktone erhalten, das außer zwei Bromatomen noch zwei dem Lösungsmittel entstammende OCH_3 -Gruppen chemisch gebunden enthält. Das Auftreten eines solchen Körpers läßt sich nicht ohne genauere Untersuchung erklären: erwähnenswert mag hier die Tatsache erscheinen, daß derselbe Körper auch bei der Überbromierung von Iso-bromlaktone und Anhydro-bromlaktone in Methylalkohol erhalten wird, so daß diese beiden Bromkörper als Vorstufen zu betrachten sind.

Wird bei der Bromierung Acetanhydrid als Lösungsmittel angewandt, so tritt neben der Bromlaktonebildung Isomerisierung unter gleichzeitiger Acetylierung der sonst reaktionsträgen sekundären Hydroxylgruppe ein. Die Isomerisierungsstelle muß in der näheren Umgebung dieser Hydroxylgruppe zu suchen sein. Selbstverständlich tritt auch die reaktionsfähigere zweite Hydroxylgruppe in Reaktion, so daß auf diese Weise ein Iso-diacetyl-bromlaktone erhalten wird.

Es konnte in der Folge eine der Bromlaktonebildung analoge Reaktion aufgefunden werden. Es ist dies die Anlagerung von Wasserstoff-

superoxyd an die Doppelbindung, die zur Bildung eines Oxy-laktones führt.



Zur Ausführung der Reaktion kann das Wasserstoffsperoxyd als Perhydrol verwendet, oder aber durch Einleiten von Ozon in verdünnten Eisessig im status nascens an die Substanz gebracht werden.

Im hiesigen Laboratorium untersuchte Herr Hoffmann diese Reaktion an der Oleanolsäure, mit demselben Resultate. Die Untersuchung mehrerer Beispiele wird zeigen, ob diese „Oxy-laktonreaktion“ ebenso verallgemeinerungsfähig ist, wie dies für die Bromlakton-Bildung in der Triterpenreihe zutrifft.

Die Einwirkung von Mineralsäure.

Die Einwirkung starker Mineralsäure auf Sumaresinolsäure und ihren Methylester führt nur zu amorphen „Verharzungsprodukten“, während bei derselben Einwirkung auf Acetyl-sumaresinolsäure-methylester zwei gut kristallisierende Körper gewonnen werden können.

In einem Falle bewirkt der Einfluß von Salzsäure Wasserabspaltung an der Stelle der sekundären Hydroxylgruppe. Der entstandene Anhydro-sumaresinolsäure-methylester entspricht dem schon erwähnten Anhydro-bromlakton, während der im zweiten Falle erhaltene Iso-Diacetylerster das Analogon zum Iso-diacetyl-bromlakton ist. Die durch Reduktion von Iso-diacetyl-bromlakton mit Zinkstaub und Eisessig erhaltene halogenfreie Säure gibt nämlich bei der Veresterung Iso-sumaresinolsäure-methylester-diacetat.

Erwähnt sei hier, daß es Z. Kitasato (12) bei der Oleanolsäure gelang, durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetyl-oleanolsäure-methylester ebenfalls zu einem Anhydro-ester zu gelangen; die sekundäre Hydroxylgruppe der Oleanolsäure zeigt also dasselbe Verhalten wie diejenige der Sumaresinolsäure.

Die bei der Sumaresinolsäure unter Diacetatbildung verlaufende Isomerisierung läßt sich wohl am ungezwungensten mit einer Cis-trans-

Isomerie der sekundären Hydroxylgruppe im Sinne einer Decalol-Isomerie erklären, oder aber durch die Annahme, daß die beiden Hydroxylgruppen so stark benachbart sind, daß erst die Trans-Konfiguration Diacetate ermöglicht.

Die Oxydation mit Chromsäure.

Bei der engeren Wahl der wenigen zur Verfügung stehenden Oxydationsmittel steht die Chromsäure wohl an erster Stelle, da ihre Anwendung nur geringe, übersichtliche Eingriffe ins Molekül gestattet, während Kaliumpermanganat oder Salpetersäure weitgehend und uneinheitlich abbauen, so daß im Gegensatz zur Chromsäureoxydation kristallisierte Abbauprodukte kaum gefaßt werden können. Ebenso wenig aussichtsreich erscheint der Ozon-abbau, der meistens nur zu amorphen Reaktionsprodukten führt.

Zinke hatte bei der Einwirkung von Chromsäure auf Sumaresinolsäure eine neue Säure erhalten, der er auf Grund seiner Analysenergebnisse die Formel $C_{27}H_{42}O_4$ zuschrieb. Es wurde erst versucht, die Herstellung dieser Säure zu reproduzieren, allerdings anfänglich mit wenig Erfolg. Der bei der Oxydation erhaltene Körper erwies sich in unreinem Zustand als so leichtlöslich, daß seine Reinigung auf große Schwierigkeiten stieß. Später, als es gelang die Säure in größeren Mengen durch Verseifen ihres Esters im Autoklaven in größeren Mengen herzustellen und zu untersuchen, gelang es dann ein bequemes Herstellungsverfahren aufzufinden.

Dieselben Schwierigkeiten bereitete die Isolierung eines kristallisierten Oxydationsproduktes des Sumaresinolsäure-methylesters.

In der Vermutung, Zinke könnte bei seiner Oxydation eine schwefelsäurehaltige Chromsäure verwendet haben, wurden Oxydationsversuche unternommen, bei denen unter Zusatz von Schwefelsäure gearbeitet wurde. Der Reaktionsverlauf war ein gänzlich anderer. Bei der Oxydation der Sumaresinolsäure schied sich während des Versuches ein grüner Chromkomplex als klebrige Masse ab, die jedoch nach beendeter Oxydation beim Verdünnen mit Wasser in Lösung ging, während gleichzeitig das Oxydationsprodukt in Flocken ausfiel, die sich auf der Nutsche rein weiß waschen ließen, sehr im Gegensatz zu früheren Versuchen, bei denen immer hartnäckig haftende Chromaddukte beobachtet wurden. Der erhaltene Körper erwies sich

neutral, gesättigt gegen Tetranitromethan und zeigte große Kristallisationsfähigkeit. Die Analysen wiesen auf einen Körper der Formel $C_{30}H_{42}O_5$.

Die Oxydation von Sumaresinolsäuremethylester unter gleichen Bedingungen führte ebenfalls zu einem schwerlöslichen Körper, dessen Analysenresultate anfangs nicht gedeutet werden konnten. Die Bestimmung nach Zeisel ergab das scheinbare Fehlen einer Estergruppe, während mit Methylmagnesiumjodid auch kein aktives Wasserstoffatom mehr nachgewiesen wurde. Die Behandlung dieses Körpers mit Alkali zeigt dann, daß während der Oxydation eine Acetylierung stattgefunden hatte. Dieser Befund war von Bedeutung, da es bisher nicht gelungen war, Hydroxylderivate der Sumaresinolsäure zu erhalten. Die Zeiselbestimmung am Verseifungsprodukt ergab einen normalen Methoxylwert, die Analysen ergaben das Vorliegen eines Mono-ketomethylesters der Sumaresinolsäure. Der negative Ausfall der Methoxylbestimmungen am Acetylsumaresinonsäure-methylester dürfte einen einzigartigen Fall einer Hinderung darstellen. Etwas weniger stark ist diese beim entsprechenden Äthylester, doch auch dort werden zu tiefe Äthoxylwerte bestimmt.

Das bequeme Oxydationsverfahren, das gestattete den Acetyl-ketomethylester in 80—85 % iger Ausbeute zu erhalten, ermöglichte das Studium verwandter Körper. Die Verseifung mit verdünntem Alkali führte zum Sumaresinon-methylester, der auf diesem reinlichen Wege hergestellt, trotzdem nur mit Mühe in Analysenform gebracht werden konnte. So schwerlöslich das Acetylderivat ist so leicht löst sich jener, kristallisiert überdies mit Kristalllösungsmittel, das sich nur schwer entfernen läßt, so daß es begreiflich ist, daß eine nur einigermaßen unvorsichtige Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester zum Keto-ester nur zu unkrystallisierbaren Schmierem führt.

Die Verseifung des Acetyl-keto-esters mit konz. Alkali bei hoher Temperatur gestattete die Herstellung größerer Mengen von Sumaresinonsäure, die nach der Reinigung über ihr schwerlösliches, gut kristallisiertes Natriumsalz leicht zur Analysenreinheit gebracht werden kann.

Beim Kochen mit Acetanhydrid geht die Sumaresinonsäure in ein schwerlösliches Diacetat über, das sich als gemischtes Anhydrid von Acetylsumaresinonsäure mit Essigsäure erwies. Der Körper zeigt gute Kristallisationseigenschaften, so daß die sonst nur schwer zu reinigende Säure, erhalten bei der Oxydation von Sumaresinolsäure

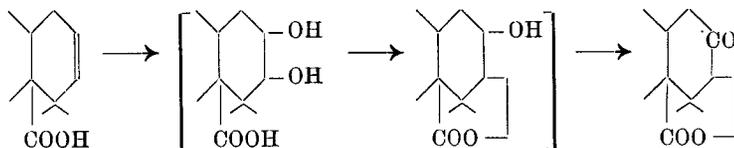
mit Chromsäure, vorteilhaft über das schwerlösliche Diacetat isoliert wird.

Die Sumaresinonsäure liefert wie die Ausgangssäure ein Bromlaktone, so daß angenommen werden muß, daß während der Oxydation im carboxyl- und doppelbindungführenden Ring kein Konfigurationswechsel eingetreten ist.

Eine strukturelle Eigenheit zeigt die Ketogruppe der Sumaresinonsäure und ihre Ester. Keiner dieser Körper liefert weder ein Semi-carbazon noch ein Oxim, so daß nur das Verschwinden eines aktiven Wasserstoffatoms auf eine Ketogruppe schließen läßt. Als weiterer Hinweis können jedoch die durch Bromeinwirkung erhaltenen Mono- und Di-brom-derivate gelten, die auf ein der Ketogruppe benachbartes Methylen deuten.

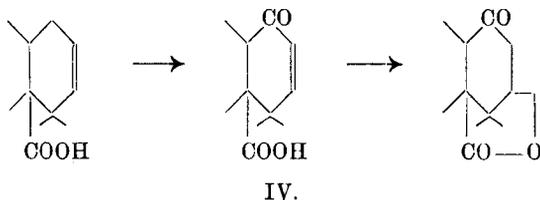
Als es schließlich gelang, ein Monoacetat des Sumaresinolsäuremethylesters zu erhalten, konnte die Ausbeute bei der Oxydation zum Acetyl-keto-ester auf 95 % gesteigert werden. Die ungleich leichtere Acetylierbarkeit des Keto-esters macht es wahrscheinlich, daß bei der Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester unter Zusatz von Schwefelsäure erst Oxydation zum Keto-ester und erst in der Folge Acetylierung eintritt.

In anderem Zusammenhange wurde schon das Einwirkungsprodukt von Wasserstoffsuperoxyd auf Sumaresinolsäure, ein δ -Oxy- γ -laktone, beschrieben. Die Oxydation dieses Körpers mit Chromsäure führt zu einer Substanz, die sich identisch erwies mit dem erwähnten Neutralkörper $C_{30}H_{42}O_5$, der bei der Oxydation der Sumaresinolsäure mit Chromsäure unter Zusatz von Schwefelsäure erhalten wurde. Diese Identität zeigt den Reaktionsmechanismus dieser Oxydation.



Z. Kitasato (13) hat erstmals gezeigt, daß bei der Oxydation von Diacetyl-hederagenin oder Acetyloleanolsäure neutrale Keto-laktone entstehen. Er nimmt den skizzierten Reaktionsverlauf III an, kommt in einer späteren Mitteilung jedoch zu einer anderen Auffassung:

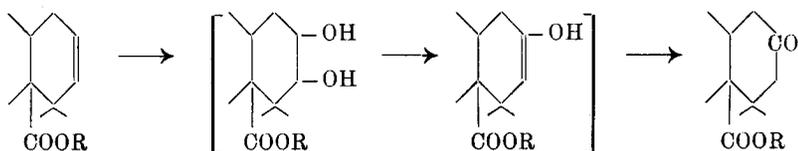
Oxydation der der Doppelbindung benachbarten Methylengruppe zum Keton und gleichzeitige Umlagerung zum Laktone:



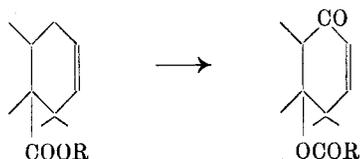
Obwohl wiederholte Analysen für das δ -Keto- γ -Laktone der Sumaresinolsäure eine gegenüber der Theorie um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel ergaben, weist doch das Anlagerungsprodukt von Wasserstoffsperoxyd, das als Zwischenstufe angenommen werden muß, auf Reaktionsverlauf III. An der Identität der beiden δ -Keto- γ -Laktone-Präparate ist nicht zu zweifeln, da beide dieselbe charakteristische optische Linksdrehung aufweisen, während bisher bei keinem Derivat der Sumaresinolsäure Linksdrehung beobachtet wurde. Leider kann diese Identität nicht besser gestützt werden, da auch bei diesem Körper Carbonylreagentien ohne Einfluß bleiben.

Zum selben Reaktionsverlauf führt die Oxydation von Iso-diacetylsumaresinolsäure. Der Vorgang ist hier übersichtlicher, da sich die beiden geschützten Hydroxylgruppen diesmal an der Oxydation nicht mitbeteiligen können. Die Einwirkung von Perhydrol auf Iso-diacetylsumaresinolsäure ergibt mit bemerkenswerter Leichtigkeit ein Oxy-Laktone, das durch Oxydation in das entsprechende Keto-Laktone übergeht, welches seinerseits wieder in guter Ausbeute durch direkte Chromsäureoxydation aus der Iso-diacetylsäure erhalten wird. Die Identität der beiden Körper beweist auch hier, daß die von Z. KITASATO entdeckten Keto-Laktone ihre Entstehung dem Reaktionsverlauf III verdanken.

Die Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester und Iso-diacetylsumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure bei höherer Temperatur ergibt zwei gegen Tetranitromethan gesättigte Ester, deren Formeln um ein Sauerstoffatom reicher sind als ihre Ausgangskörper. Z. KITASATO hat seiner Zeit im Rahmen seiner Arbeiten über Hederagenin und Oleanolsäure auf folgenden möglichen Reaktionsverlauf hingewiesen (14):



Spätere Untersuchungen veranlaßten ihn jedoch, eine zweite Möglichkeit als wahrscheinlicher anzunehmen (15):



Die Körper, erhalten nach Reaktionsverlauf VI, dürften gegen Tetranitromethan ebenfalls gesättigt sein, da ja α - β -ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Ketone usw. meistens negativen Ausfall obiger Farbenreaktion zeigen. Reaktionsverlauf VI führt gegenüber V zu H_2 -ärmeren Körpern. Die Unterschiede lassen sich jedoch von der Analyse nicht mehr erfassen, so daß die beiden Reaktionsschemata vorläufig als gleichberechtigt angesehen werden müssen.

Über das Kohlenstoffgerüst der Triterpene (15).

Bei der Aufklärungsarbeit in der Sesqui- und Triterpenreihe hatte die Dehydrierung mit Schwefel oder Selen große Erfolge gebracht. Der Vergleich der bei dieser Reaktion erhaltenen Naphtalin- resp. Phemanthren-Kohlenwasserstoffe mit synthetischen Präparaten ergab im weiteren Sinne, daß in vielen Fällen Naturstoffe der erwähnten Körperklasse Abkömmlinge hydrierter Naphtaline oder Phenanthrene sind, während gleichzeitig noch die Lage nicht quaternär gebundener Substituenten erfaßt wurde.

L. Ruzicka und Huyser (16) dehnten das Verfahren auf die Triterpene aus. Sie fanden bei der Untersuchung der Dehydrierungsprodukte einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$. Die Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes sowie dessen Oxydationsprodukt, eine Tricarbonsäure, ließ das Vorliegen eines Trimethylnaphtalins vermuten.

Der „Sapotalin“ benannte Körper konnte später von Ruzicka und Ehmann (17) als 1, 2, 7-Trimethylnaphtalin sichergestellt werden.

L. Ruzicka und van Veen (18) untersuchten dann in der Folge zehn weitere Triterpene auf ihr Verhalten bei der Selen-Dehydrierung. In allen Fällen konnte Sapotalin isoliert werden, das erstmals den Eindruck einer näheren Verwandtschaft im Bauprinzip der Triterpene erkennen ließ. Dem Sapotalin kommt also dieselbe charakterisierende Bedeutung zu, wie wir sie vom Eudalin und Cadalin, den aromatischen Grundkohlenwasserstoffen bizyklischer Sesquiterpene her kennen.

Schon die ersten orientierenden Versuche ergaben, daß auch die Sumaresinolsäure bei der Dehydrierung Sapotalin liefert. Daneben konnte aber auch das Auftreten eines kristallisierten Kohlenwasserstoffes beobachtet werden, der jedoch bei der Destillation der Dehydrierungsprodukte nicht gefaßt werden konnte. Es war dies mit ein Anlaß, der im Laufe der letzten Jahre zu einer gründlichen Untersuchung der Kohlenwasserstoffgemische führte, wie sie bei der Dehydrierung der Triterpene resultieren.

Bei einer im größeren Maßstabe ausgeführten Dehydrierungsoperation konnte dann auch der erwähnte kristallisierte Körper neben einer Anzahl anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe isoliert werden. Die untenstehende Tabelle faßt die bei der Dehydrierung der Sumaresinolsäure erhaltenen aromatischen Körper zusammen.

$C_{10}H_{14}$	Kp. 195°	1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol
$C_{12}H_{12}$	Fp. 97°	2, 7-Dimethylnaphtalin
$C_{13}H_{14}$	Kp. 138°/12 mm	1, 2, 7-Trimethylnaphtalin
$C_{13}H_{14}O$	Fp. 154°	1, 2, 7-Trimethyl(?) -naphtol
$C_{14}H_{16}$	Fp. 116°	1, 2, 5, 6 -Tetramethylnaphtalin
$C_{25}H_{24}$	Fp. 140°	Pentamethyl-dinaphtyl(?)
$C_{25}H_{20}$	Fp. 302°	Trimethylpicen(?)

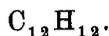
Die Isolierung und Reindarstellung der zusammengestellten Produkte ist mit viel Mühe verbunden, da ja selbstverständlich auch partiell dehydrierte Kohlenwasserstoffe so reichlich vorhanden sind, daß sich ein Gemisch ergibt, das einen gleichmäßig steigenden Siedepunkt aufweist. Es ist noch zu erwähnen, daß auch Dihydro-naphtaline der Pikratbildung fähig sind, so daß die Trennung der Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure nicht zu vollkommen einheitlichen Präparaten führt.

Die Ausführung der Dehydrierungsoperation gestaltet sich etwa folgendermaßen. Die Substanz, in diesem Falle die Sumaresinolsäure, wird mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge getrocknetem Selen in einem geräumigen Jenaer Rundkolben mit angeschmolzenem Steigrohr im Metallbade auf $320-360^\circ$ erhitzt. Die für das Eintreten der Dehydrierung notwendige untere Temperaturgrenze liegt bei ca. 290° bis 300° . Nach $30-50$ stündigem Erhitzen wird abgebrochen und der gesamte Kolbeninhalt im Soxhlet mehrere Tage mit Äther extrahiert. Die tiefer siedenden Dehydrierungsanteile werden so leicht in Lösung gebracht, während erst Ausziehen der Rückstände im HeiBextraktor mit Pyridin zur restlosen Gewinnung der höher kondensierten Kohlenwasserstoffe führt. Durch fraktionierte Destillation werden die beiden Extrakte separat verarbeitet.

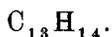
Im folgenden seien die Isolierungsmethoden und Eigenschaften der einzelnen Substanzen beschrieben.



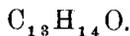
Dieser Kohlenwasserstoff, der von Ruzicka und Brünnger(19) als 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol sichergestellt worden ist, läßt sich leicht, auch in kleinsten Mengen, aus den bei $60-100^\circ/12$ mm siedenden Fraktionen gewinnen. Der Kohlenwasserstoff läßt sich sehr gut Bromieren, wobei das aus Alkohol in langen Nadeln kristallisierende Dibrom-1, 2, 3, 4-tetramethylbenzol, das bei 200° schmilzt, erhalten wird.



Aus den Fraktionen, die bei $120-130^\circ/12$ mm sieden, läßt sich das bei 97° schmelzende 2, 7-Dimethylnaphtalin isolieren. Zu seiner Gewinnung wird das rohe Kohlenwasserstoffgemisch mit Pikrinsäure oder Trinitrobenzol gefällt und die einmal aus Methanol umgelösten Derivate durch Erwärmen mit Ammoniak zerlegt. Der regenerierte Kohlenwasserstoff wird in Pentan aufgenommen und schließlich über Natrium destilliert. Beim Stehen der bei $125-130^\circ$ siedenden Fraktion bei -15° scheidet sich das feste 2, 7-Dimethylnaphtalin in Blättchen ab, die zur vollständigen Reinigung mehrmals aus Methanol umgelöst werden. Das kanariengelbe Trinitrobenzolat schmilzt bei $151-152^\circ$, während das etwas dunkler gefärbte Pikrat einen Schmelzpunkt von 132° zeigt.



Die bis 145°/12 mm siedenden Anteile erhalten reichliche Mengen Sapotalin. Durch wiederholtes Destillieren muß der Kohlenwasserstoff von höher siedenden Anteilen möglichst befreit werden. Bei einigermaßen raschem Destillieren werden größere Mengen des Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{16}$ mitgeführt, dessen Trennung vom Sapotalin nur durch langwieriges fraktioniertes Kristallisieren der Pikrate erzielt werden kann. Zweckmäßig wird das aus einer mehrmals destillierten Mittelfraktion gewonnene Pikrat ein- bis zweimal aus Methanol umgelöst. Durch Regenerieren und Destillieren wird so ein ziemlich reines Sapotalin vom Kp. 136—138°/12 mm erhalten, das rasch konstant schmelzende Derivate liefert. Pikrat: orange, Smp. 130° bis 131°. Styphnat: gelb, Smp. 156—157°. Trinitrobenzolat: fahlgelb, Smp. 147°.



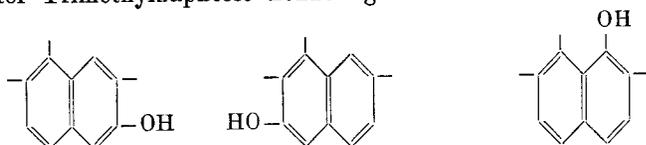
Einigermaßen überraschend war die Tatsache, daß bei einer anscheinend so gewaltsamen Reaktion wie die Selendehydrierung, eine Oxygruppe bei der Spaltung und Dehydrierung eines Triterpenmoleküls als solche erhalten bleiben kann. Die höchsten Naphtol- ausbeuten von 1—1½% werden allerdings nur bei 30—40stündiger Dehydrierung gefunden, während bei langer Reaktionsdauer kein oder nur sehr wenig Naphtol isoliert werden kann.

Auffallend ist die geringe Menge Naphtol, die bei der katalytischen Dehydrierung mit Palladiumkohle erhalten wird. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle höchstens 1 pro Mille. Dies Verhalten dürfte jedoch seine Erklärung in der leichten Reduzierbarkeit von Naphtolen finden, die, wenn sie bei 300° mit Wasserstoff zusammen über Hydrierungskatalyte geleitet werden, in Naphtalinkohlenwasserstoffe übergehen. Die Temperatur ist zu hoch, um noch eine Kernhydrierung zuzulassen.

Dem Naphtol $C_{13}H_{14}O$ ist bei der Aufklärung der Triterpene große Bedeutung beizumessen. Da es bei der Dehydrierung des Hedera-genins, des Betulins, den Amyrinen, der Sioresinol- und der Sumaresinolsäure aufgefunden worden ist, so ergibt die Sicherstellung dieses Naphtols den Bindungsort der sekundären Hydroxylgruppe im Gerüst der erwähnten Naturstoffe.

Ruzicka und Ehmann (20) zeigten, daß die Methylgruppen im Naphtol $C_{13}H_{14}O$ dieselbe Stelle einnehmen, wie sie beim Sapotalin

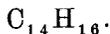
durch Synthese sichergestellt worden war. Im hiesigen Laboratorium konnten inzwischen die Eigenschaften folgender synthetisch hergestellter Trimethylnaphtole kennen gelernt werden:



Keines dieser Naphtole ist jedoch mit dem Dehydrierungs-Naphtol identisch, so daß jetzt als wahrscheinlichste Formel 1, 2, 7-Trimethyl-5-naphtol anzusprechen ist.

Das Oxy-sapotalin ist in den bei 150—175°/0,2 mm siedenden Fraktionen meist in so reichlicher Menge enthalten, daß es schon bei der ersten Destillation kristallin erstarrt. Zur Reinigung wäscht man die Kristalle mit kaltem Hexan und löst schließlich mehrmals aus demselben Solvens um. Charakterisiert wird der Körper in Form seines Methyläthers und dessen dunkelrotes Anlagerungsprodukt mit Trinitrobenzol.

Das Naphtol gehört wie das schon erwähnte 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol sowie der später beschriebene Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{20}$ zu den leichtest erkennbaren Dehydrierungsprodukten. Soll der Körper in kleinsten Mengen nachgewiesen werden, so werden die oben erwähnten Fraktionen nach reichlichem Verdünnen mit Äther durch Schütteln auf der Maschine mit ca. 20 ccm 10% iger Natronlauge ausgezogen. Durch Behandeln des alkalischen Auszuges mit Dimethylsulfat wird das Methoxy-sapotalin gewonnen, das nach einmaligem Destillieren im Glasrohr mit Trinitrobenzol gefällt wird. Das aus kleiner Menge gewonnene Derivat ist so voluminös, daß sich bequem damit arbeiten läßt. Zur Spaltung der Additionsverbindung erwärmt man mit etwas Zink und Salzsäure.



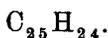
Durch wiederholtes Fraktionieren der bei 140—170°/12 mm siedenden Anteile kann dieser Kohlenwasserstoff so stark angereichert werden, daß er schon bei der Destillation kristallin erhalten wird. Die etwas $C_{14}H_{16}$ -ärmeren Flankenfraktionen scheiden bei längerem Stehen bei —15° noch weitere Mengen des kristallisierten Körpers ab. Durch Filtrieren bei tiefer Temperatur wird der Kohlenwasser-

stoff isoliert, während das über sein Pikrat gereinigte Filtrat bei erneuter Destillation wiederum kristallisierende Anteile ausscheidet. Durch Umlösen aus Methylalkohol kann der Kohlenwasserstoff in prismatischen Nadeln erhalten werden, die in reinem Zustand bei 116° schmelzen.

Die Analyse hatte die Formel $C_{14}H_{16}$ ergeben. Der hohe Schmelzpunkt machte das Vorliegen eines Tetramethylnaphtalins gegenüber einem Dimethyläthylnaphtalin wahrscheinlicher; es mußte sogar geschlossen werden, daß nur ein Tetramethylnaphtalin hoher Symmetrie einen derartig hohen Schmelzpunkt aufweisen kann.

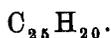
In der Folge konnten dann L. Ruzicka und Mörgeli (21) durch Synthese beweisen, daß der Kohlenwasserstoff 1, 2, 5, 6-Tetramethylnaphtalin ist.

Das rot gefärbte Pikrat schmilzt bei 154° , während das orange Addukt mit Styphninsäure bei 164° schmilzt.



Die von $190—230^{\circ}/0,3$ mm siedenden Fraktionen enthalten einen Kohlenwasserstoff, der sich in benzolischer Lösung mit Pikrinsäure fällen läßt. Vollständige Ausscheidung erzielt man jedoch erst beim Verdünnen der benzolischen Pikratlösung mit Ligroin. Das Derivat wird durch einmaliges Umlösen aus Benzol gereinigt. Bei wiederholtem Umlösen zeigt es sich, daß das Additionsprodukt leicht wieder in seine Komponenten zerfällt, so daß die Herstellung reiner Präparate nur schwer zu erzielen ist.

Der durch Zerlegung seines Pikrates gewonnene Kohlenwasserstoff schmolz bei $138—139^{\circ}$. Der Vergleich mit dem gleichzeitig von Herrn Dr. R. Egli (22) bei der Dehydrierung der Siarasinolsäure isolierte gleich hochschmelzende Körper zeigte deren Identität. Dr. R. Egli konnte bei einer später in größeren Mengen ausgeführten Dehydrierung reichlichere Mengen des Kohlenwasserstoffes erhalten und untersuchen. Der reine Körper schmilzt nach seinen Angaben bei 143° , sein Di-trinitrobenzolat, das von den Additionsderivaten das beständigste ist, bei 221° . Wiederholte Analysen ließen ihn die Formel $C_{25}H_{24}$ annehmen im Gegensatz zu früheren Angaben, bei denen Analysen nicht vollständig reiner Präparate zu der Formel $C_{27}H_{28}$ geführt hatten.



Die höchstsiedenden Dehydrierungsanteile, Kp. 250—300°/0,3mm, zeigten beim Erkalten Ansätze zur Kristallisation. Durch Anreiben mit Benzol lassen sich amorphe Anteile leicht entfernen, so daß die Roh-Isolierung aus dem Destillat keine Schwierigkeiten bereiten.

Die Destillation bei so hohen Temperaturen hingegen ist als recht unangenehm zu bezeichnen. Fein verteiltes Selen führt unter diesen Bedingungen zu Dehydrierungen wasserstoffreicher Verbindungen, so daß der entstehende Selenwasserstoff zu starkem Schäumen Anlaß gibt.

Am besten werden die Kolbenhäse des Destillationsgefäßes abgeschmolzen und der Kolbeninhalt durch mehrtägiges langsames Destillieren abgetrieben. Als ebenfalls sehr empfehlenswert hat sich die Anwendung einer Destillationsente erwiesen, die mit speziell langen Hälsen für Kapillare und Thermometer versehen ist. Das Gesagte trifft im selben Maße für die Verarbeitung der Palladium-Dehydrierungsprodukte zu. In gleicher Weise wie bei der Selendehydrierung bewirkt fein verteiltes Palladium, das sich durch Filtration nicht entfernen läßt, lästiges Schäumen.

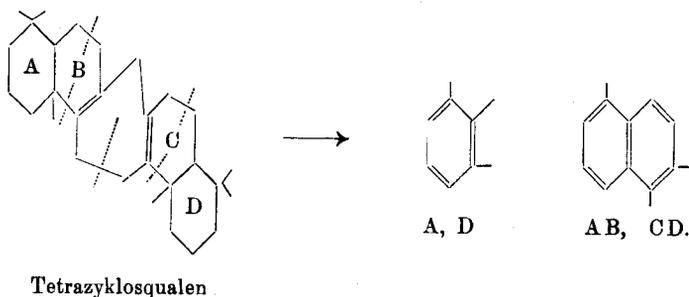
Die höchsten Fraktionen enthalten schon so viel kristallisierenden Kohlenwasserstoff, daß sie undurchsichtig erstarren. Selen färbt die ganze Masse tiefrot. Umlösen aus Pyridin oder Nitrobenzol gestattet, aus diesen Fraktionen recht beträchtliche Mengen des Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{25}\text{H}_{20}$ rohkristallin zu gewinnen. Die vollständige Reinigung ist aber mit derartigen Schwierigkeiten verbunden, daß sie nur unter großen Verlusten durchzuführen ist. Nach mehrmaligem Umlösen wird die Substanz im geknickten Rohr durch Erhitzen im Metallbade sublimiert. Das Sublimat ist wieder durch hartnäckig haftendes Selen rot gefärbt, das sich erst durch wiederholtes Umlösen und Sublimieren entfernen läßt. Etwas besser reinigen läßt sich der bei der Palladium-Dehydrierung gewonnene Kohlenwasserstoff.

Der aus Pyridin in perlmutterglänzenden Blättchen kristallisierende, reine Körper schmilzt bei 302°. Mit 2,7-Dinitroanthrachinon und Tetranitrochrysochinon werden in nitrobenzolischer Lösung tief gefärbte Addukte erhalten, die jedoch schon nach einmaligem Umlösen in ihre Komponenten zerfallen und deshalb nicht zur Bruttoformelbestimmung herangezogen werden können. Die Analyse des Kohlenwasserstoffes selbst hatte die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{20}$ ergeben.

Derselbe Kohlenwasserstoff konnte ebenfalls bei der Dehydrierung der Siaresinolsäure, des Hederagenins und der Oleanolsäure gefunden werden. Sein ganzes Verhalten in chemischer und physikalischer Hinsicht ähnelt stark demjenigen des Picens, so daß die oben erwähnten Naturkörper als Abkömmlinge substituierten, hydrierten Picens anzunehmen wären.

Der Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{20}$ weist stark auf pentazyklische Struktur der Sumaresinolsäure, da Cyclisationsreaktionen bei Selendehydrierungen bei Modellversuchen nicht beobachtet wurden. Daß die beiden Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{20}$ und $C_{25}H_{24}$ ihr Auftreten einer Sekundärreaktion zu verdanken hätten ist sehr unwahrscheinlich, da beide Körper eine ungeradzahlige Kohlenstoffzahl aufweisen.

Für das Auftreten der mannigfaltigen Dehydrierungsprodukte hat L. Ruzicka eine Arbeitshypothese aufgestellt, die den Anforderungen des Triterpengerüsts, Teilbarkeit in Isoprenreste und Erklärung der bisher beobachteten Dehydrierungsprodukte, gerecht wird. Das Gerüst der polyzyklischen Triterpene wurde in Analogie zu Tetracyclosqualen, das bei der Dehydrierung 1, 2, 5-Trimethylnaphtalin und 1, 2, 3-Trimethylbenzol liefert, als polymethyliertes Perhydropicen angenommen. Zwanglos lassen sich die durch dehydrierende Spaltung dieses Gerüsts auftretenden aromatischen Kohlenwasserstoffe ableiten.

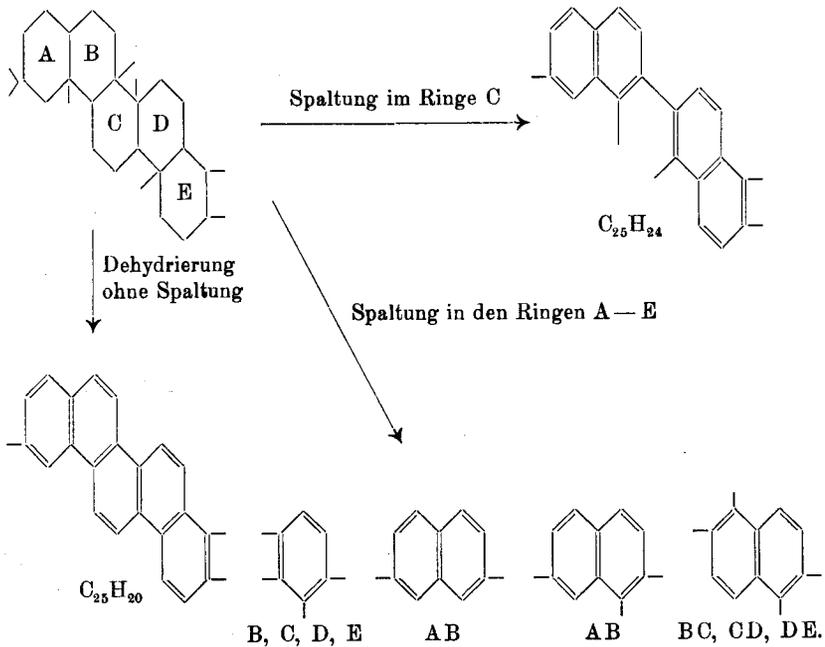


Die spaltungsfreie Dehydrierung, die zum Verluste der quaternär gebundenen Methylgruppen führt, würde das Auftreten des Kohlenwasserstoffes $C_{25}H_{20}$ erklären, Spaltung läßt die anderen Körper entstehen. Das 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol hat seinen Ursprung den drei mittleren Ringen zu verdanken, Sapotalin den Ringen A und B, oder aber bei symmetrischem Bau des Gerüsts den Ringen AB und DE, während das 1, 2, 5, 6-Tetramethylnaphtalin wieder mittleren

Ringen entstammt, während nur Spaltung im Ring C den Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{20}$ entstehen ließe.

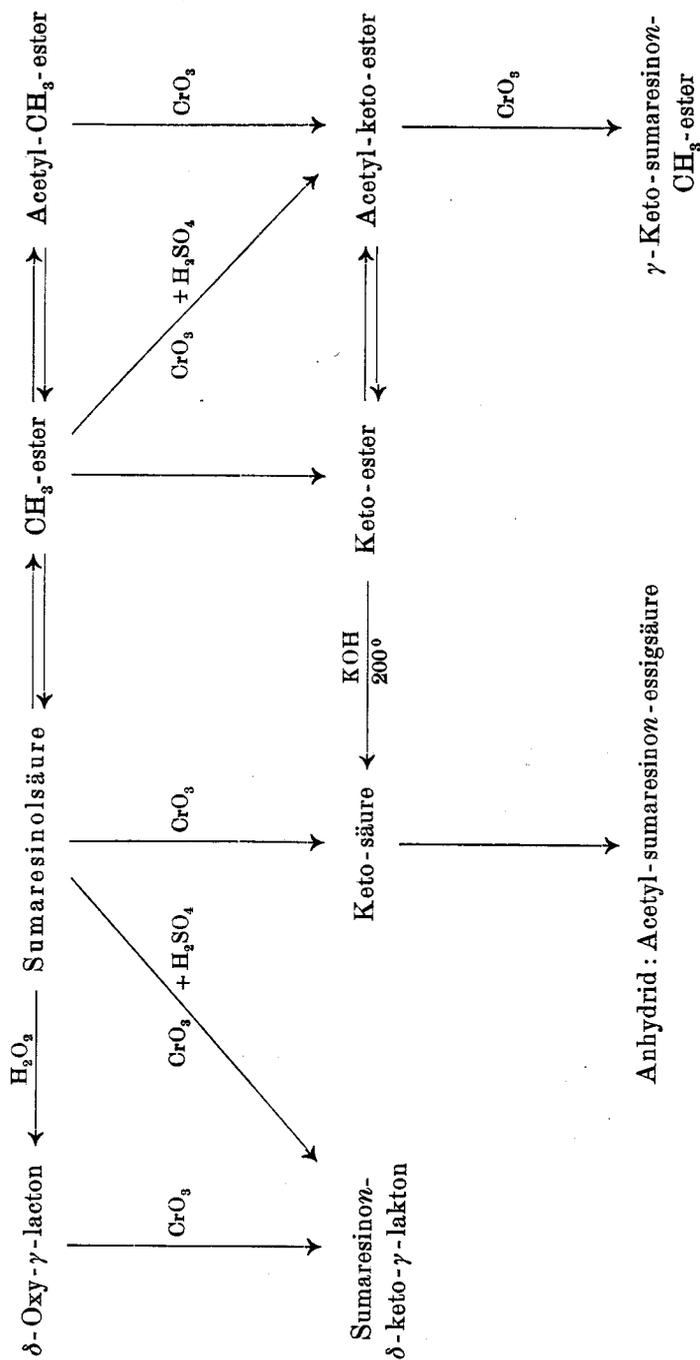
Arbeiten im hiesigen Laboratorium, die auf eine Synthese des aufschlußreichsten Kohlenwasserstoffs, des Trimethylpicens $C_{25}H_{20}$, hinzielen, werden dazu beitragen, die Kenntnis des Triterpengerüsts stark zu erweitern. Selbstverständlich wäre es jedoch sehr verfrüht, wenn man die einzelnen Dehydrierungsprodukte zur Aufklärung der Feinstruktur einzelner Ringe heranziehen würde.

Hypothetisches Kohlengerüst
der Triterpene



Übersicht über die an der Sumaresinolsäure erzielten Umsetzungen.

Schema I.



Experimenteller Teil.

Die Gewinnung der Sumaresinolsäure.

Zinke und Lieb brachten die Sumatrabenzoe durch Kochen mit Natronlauge in Lösung. Der filtrierte, erkaltete alkalische Auszug scheidet bei der Sättigung mit Äther das Natriumsalz der Sumaresinolsäure in feinen Nadeln ab. Es gelang uns bei der Verarbeitung größerer Harzmengen nicht, nach diesem Verfahren zum Ziele zu gelangen; immer machte sich der große Zimtsäuregehalt des Harzes störend bemerkbar. Eine saubere Trennung der beiden Säuren konnte nie erzielt werden.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich auch Winterstein genötigt sah, für die Sumaresinolsäure ein anderes Extraktionsverfahren auszuarbeiten. Er trennt die beiden Säuren über ihre Bariumsalze. Die Vermutung liegt nahe, daß Zinke und Lieb gealtertes, zimtsäurearmes Harz verarbeiteten.

Da sich die Methode von Winterstein bei größeren Harzmengen infolge ihrer Kostspieligkeit verbietet, mußte nach einem dritten Gewinnungsverfahren gesucht werden. Es zeigte sich, daß sich die Methode der Zimtsäuregewinnung aus Storax auch bei Sumatrabenzoe anwenden läßt: Storax wird in Lauge aufgenommen und die Zimtsäure durch Behandlung des Auszuges mit Kohlendioxyd von Storesin befreit. Das Verfahren auf Sumatrabenzoe ausgedehnt, gestattet die störende Zimtsäure restlos zu entfernen.

Das pulverisierte Harz wird in Portionen zu 1 kg durch Kochen mit $\frac{3}{4}$ —1 Liter Alkohol gelöst und durch Zufügen von einem Liter konz. Natronlauge von 40° Bé rasch verseift. Der Kolbeninhalt erstarrt zu einem gelben Brei, der durch Aufkochen mit fünf Litern Wasser in Lösung gebracht wird. In die durch Filtration durch grobmaschiges Leinen von holzigen Anteilen befreite Lösung wird nun mittelst eines Gasverteilers ein kräftiger Strom der Preßflasche

entnommener Kohlensäure eingeleitet. Starker Schaumbildung beim Erreichen des Neutralpunktes begegnet man durch reichlichen Ätherzusatz. Man bewirkt so gleichzeitig ein Zusammenballen der ausgeschiedenen Harzanteile.

Alle schwachsauren Bestandteile der Sumatrabenzoe gelangen so als halb feste Masse zur Ausscheidung und sammeln sich am Boden des Gefäßes als kompakter Kuchen, von dem die nur schwach gelb gefärbte überstehende Lösung, die das Natriumsalz der Zimtsäure enthält, abgossen werden kann.

Der Rückstand wird durch kurzes Kochen mit vier Litern 4%iger Natronlauge gelöst, filtriert und nach dem Erkalten mit Äther gesättigt. Nach kurzer Zeit hat sich alles sumaresinolsaure Natrium in feinen Nadeln abgeschieden.

Das abgetrennte Salz wird in Wasser aufgenommen, die Lösung bis zu einem Gehalt von 4% mit Soda versetzt und das Sumaresinolatnatrium nach dem Erkalten wiederum durch Zusatz von Äther abgeschieden. Der Kristallisationsprozeß wird so oft wiederholt, bis sich eine Probe des Alkalisalzes in Wasser farblos löst.

Das rein weiße Salz wird in Alkohol gelöst, die Sumaresinolsäure durch Neutralisation in Freiheit gesetzt und die scheidende alkoholische Lösung mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Abkühlen werden so etwa 85% der in der Lösung vorhandenen Harzsäure kristallin gewonnen, während die restlichen 15% durch nachträgliches Ausfällen mit Wasser abgeschieden werden.

Die Rohsäure schmilzt je nach Probe bei 275—285°. Der Schmelzpunkt der reinen Säure von 298°k wird nach mehrmaligem Umlösen erreicht. Am raschesten führt verdünntes Dioxan zum Ziele. Die Ausbeute an Rohsäure, berechnet auf ein Harz, das bis 35% Holz enthält, beträgt 4—5%.

Eine äußerst bequeme Methode zur Gewinnung der Sumaresinolsäure gestattet sich bei der Verwendung alter, gelagerter Harzbestände. Das gemahlene Harz wird im Extraktor mit Äther in Lösung gebracht und der dickflüssige Ätherauszug unter Rühren in 10%ige wässrige Natronlauge eingetragen. Nach kurzem Rühren beginnt sich das Alkalisalz der Sumaresinolsäure in weißen Nadeln auszuschcheiden. Das Salz wird in der oben beschriebenen Weise mehrmals aus Wasser umgelöst. Frisches Harz kann leider nach diesem Verfahren nicht verarbeitet werden, da ausgeschiedene Schmierer das erhaltene Sumaresinolatnatrium okkludieren.

Die Bruttoformel der Sumaresinolsäure.

Zur Analyse wurde ein mehrmals aus Dioxan und Wasser umkristallisiertes Präparat vom Smp. 298° k verwendet.

Die lufttrockene Substanz wurde erst einige Tage im Vakuumexsikkator aufbewahrt und gewogen. Die Säure wurde sodann bei 12 mm über Pentoxyd und Kaliumhydroxyd je 10 Stunden über siedendem Eisessig erhitzt und wieder zur Wägung gebracht. Der nach den ersten 10 Stunden beobachtete Gewichtsverlust betrug nur 0,02%, wonach Gewichtskonstanz erreicht war.

3,332 mg Substanz gaben 9,32 mg CO₂ und 3,06 mg H₂O.

3,530 mg Substanz gaben 9,86 mg CO₂ und 3,26 mg H₂O.

3,393 mg Substanz gaben 9,49 mg CO₂ und 3,12 mg H₂O.

Gef.: C 76,28, 76,18, 76,28 %; H 10,28, 10,33, 10,29 %.

C₃₀H₄₈O₄. Ber.: 76,21 %; H 10,24 %.

C₃₁H₅₀O₄. Ber.: 76,48 %; H 10,36 %.

Ein zweites Präparat wurde unter den gleichen Bedingungen 3 Stunden lang bei 200° getrocknet. Es trat schwache Verfärbung ein, eine Gewichtsabnahme konnte jedoch nicht festgestellt werden.

3,899 mg Substanz gaben 10,87 mg CO₂ und 3,55 mg H₂O.

Gef.: C 76,04 %, H 10,19 %.

Drehung: Chloroform, 1 = 1 dm, c = 1,30, α_D¹⁶ = 0,70°, [α]_D = 54,0°.

Titration.

Die Sumaresinolsäure wurde in neutralem Alkohol gelöst und mit n/50 Natronlauge titriert. Zur Titerkontrolle wurden Bestimmungen an reinsten Dextropimarsäure eingeschaltet. Der Indikatorumschlag kann bei der Sumaresinolsäure sehr scharf beobachtet werden, da das bei der Titration gebildete Natriumsalz infolge seiner Leichtlöslichkeit keinen Anlaß zu störender Ausscheidung gibt.

Säure, getrocknet 10 Stunden, 12 mm, 110°.

35,51 mg Substanz verbrauchten 3,777 cem 0,02 n NaOH.

31,44 mg Substanz verbrauchten 3,334 cem 0,02 n NaOH.

Gefundene Molekulargewichte: 470,1, 471,5.

Säure. getrocknet 3 Stunden, 12 mm, 200°.

44,260 mg Substanz verbrauchten 9,357 ccm 0,02 n NaOH.

45,953 mg Substanz verbrauchten 9,754 ccm 0,02 n NaOH.

Gefundene Molekulargewichte: 473,0, 473,3.

$C_{30}H_{48}O_4$. Ber.: 472,4.

$C_{31}H_{50}O_4$. Ber.: 486,4.

Die Ester der Sumaresinolsäure.

Veresterung mit Dimethylsulfat.

Das für die Veresterung der Sumaresinolsäure benötigte Natriumsalz wird folgendermaßen erhalten: Man löst die Sumaresinolsäure in wenig Äther und läßt unter Rühren einen Überschuß wässriger 8%iger Sodalösung zufließen. Das in feinen Nadeln ausgeschiedene Alkalisalz wird abgesaugt.

3 g Natriumsalz werden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 2 g Dimethylsulfat 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der gebildete Ester wird abgetrennt und beigemeugt, durch Hydrolyse des Natriumsalzes ausgeschiedene Säure durch Waschen mit 1%igem Alkali entfernt. Das alkalische Filtrat nochmals mit 2 g Dimethylsulfat geschüttelt liefert eine zweite Portion Ester; insgesamt werden 90—95% der angewandten Säure als Ester gewonnen.

Zur Veresterung größerer Mengen Säure löst man 100 g Natriumsalz in 200 ccm heißem Methanol und läßt 75 g ($1\frac{1}{2}$ Mol) Dimethylsulfat tropfenweise zufließen. Der Ester scheidet sich schon in der Hitze kristallin ab. Überschüssiges Dimethylsulfat wird mit Lauge zerstört. Die Veresterung verläuft quantitativ.

Der Ester kann durch Umlösen aus verdünntem Methylalkohol, aus wenig Benzol oder Äther-Ligroin-Gemisch gereinigt werden. Das reine Präparat schmilzt bei 220—221° k. Zinkes über das Silbersalz der Sumaresinolsäure hergestellter Ester schmolz bei 215—216° unter vorherigem Sintern bei 212°. Der Ester löst sich spielend in kaltem Chloroform, Aceton, Essigester und Alkohol, sehr gut in Äther und Methylalkohol, schlecht dagegen in tief-siedenden Kohlenwasserstoffen.

Veresterung mit Diazomethan.

5 g Sumaresinolsäure werden in 100 ccm absolutem Äther gelöst und mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach 12stündigem Stehen bei 0° zerstört man überschüssiges Diazomethan mit einigen Tropfen Essigsäure. Durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünntem Alkali läßt sich keine unveränderte Säure regenerieren. Die Lösung wird auf 20 ccm eingeeengt und mit 20 ccm Ligroin verdünnt. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich der Ester in spießigen Kristallen ab. Zur Veresterung mit Diazomethan eignet sich nur reinste Sumaresinolsäure.

Äthylester der Sumaresinolsäure.

Der Äthylester der Sumaresinolsäure wird in analoger Weise wie der Methyl ester aus dem Natriumsalz der Sumaresinolsäure durch Behandlung mit Diäthylsulfat gewonnen. Der Ester wird zweckmäßig aus heißem Alkohol durch Verdünnen mit Wasser umgelöst. Der Ester schmilzt bei 212° k.

Sumaresinolsäure-methylester:

Getrocknet 5 Stunden, 0,5 mm, 110°.

- a) 3,663 mg Substanz gaben 10,23 mg CO₂ und 3,39 mg H₂O.
- b) 3,320 mg Substanz gaben 9,32 mg CO₂ und 3,07 mg H₂O.
- c) 3,921 mg Substanz gaben 11,02 mg CO₂ und 3,61 mg H₂O.
- d) 21,116 mg Substanz gaben 1,86 ccm CH₄, 0°/760 mm.

Gef.: C 76,17, 76,56, 76,51 %; H 10,36, 10,35, 10,30 %; OH 6,72 %.

C₃₁H₅₀O₄. Ber.: 76,48 %; 10,36 %; 7,00 %.

Sumaresinolsäure-äthylester:

Getrocknet 8 Stunden, 0,8 mm, 110°.

- a) 3,328 mg Substanz gaben 9,35 mg CO₂ und 3,155 mg H₂O.
- b) 3,433 mg Substanz gaben 9,64 mg CO₂ und 3,16 mg H₂O.
- c) 3,269 mg Substanz gaben 9,20 mg CO₂ und 2,96 mg H₂O.

Gef.: C 76,63, 76,59, 76,75 %; H 10,59, 10,30, 10,23 %.

C₃₂H₅₂O₄. Ber.: 76,74 %; 10,47 %.

Drehung: Chloroform, 1 = 1 dm, c = 2,08, $\alpha_D^{14} = 0,93^\circ$, $[\alpha]_D = 44,7^\circ$.

Von einem Methylester vom Schmelzpunkt 220 k (Analyse b) wurde neben des Schmelzpunktes der Brechungsindex und die Dichte bestimmt. Der Ester erwies sich hierbei als sehr temperaturbeständig.

$$n_D^{220,5^\circ} = 1,4878.$$

$$n_D^{229,1^\circ} = 1,4847.$$

Der Temperaturkoeffizient ergab sich zu $n_t = 0,00036 / \text{Grad}$.

19,852 mg Substanz ergaben 20,005 cmm Volumen.

$$d_4^{225,0^\circ} = 0,9924; \quad n_D^{225,0^\circ} = 1,4862.$$

$$M_D^{225,0^\circ} \dots = 140,77.$$

$$C_{31}H_{50}O_4 \cdot \frac{1}{2} \cdot M_D \text{ berechnet} = 140,32.$$

Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes:

$$\text{Chloroform, } l = 1 \text{ dm, } c = 4,46, \quad \alpha_D^{15^\circ} = 1,15^\circ, \quad [\alpha]_D = 46,7^\circ.$$

Verseifung von Sumaresinolsäure-methylester.

Versuche hatten ergeben, daß bei mehrstündigem Kochen mit selbst 10 prozentiger Kalilauge eine Verseifung der Estergruppe in keiner Weise nachgewiesen werden konnte. Es wurde deshalb versucht unter möglichst energischen Bedingungen eine Spaltung des Esters zu erzielen.

1 g Sumaresinolsäure-methylester wurde mit 10 ccm Claisenscher Lauge 12 Stunden im Einschlußrohr auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther durchgeschüttelt und filtriert. Das erhaltene Natriumsalz wurde auf der Nutsche gut mit Äther nachgewaschen, mit Salzsäure zerlegt und die erhaltene Säure aus Dioxan und Wasser umgelöst. Sie konnte nach Schmelzpunkt und Mischprobe als Sumaresinolsäure identifiziert werden.

Analyse: Getrocknet 5 Stunden, 0,4 mm, 110° .

3,493 mg Substanz gaben 9,77 mg CO_2 und 3,15 mg H_2O .

Gef.: C 76,28 %; H 10,08 %.

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$. Ber.: 76,21 %; 10,24 %.

Mono-Acetylerster der Sumaresinolsäure.

Es wurde versucht, die Acetylierung des Sumaresinolsäure-methylesters mit Acetanhydrid, mit Acetanhydrid und Kaliumacetat durchzuführen. Es konnte auf diese Weise nie ein Acetat isoliert werden, ebensowenig bei der Behandlung des Esters mit Acetylchlorid und

Pyridin. Keten, hergestellt durch pyrogene Zersetzung von Aceton an glühendem Wolframdraht, blieb ebenfalls ohne Einwirkung. Wohl aber läßt sich leicht eine Acetylgruppe einführen, wenn der Ester mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Pyridin erwärmt oder aber längere Zeit stehen gelassen wird.

Zur Herstellung des Acetyl-sumaresinolsäure-methylesters werden 5 g Ester in einem Gemisch von 5 ccm Pyridin und 10 ccm Acetanhydrid heiß gelöst. Nach 24 stündigem Stehen wird das Acetanhydrid durch vorsichtiges Zufügen von Wasser zersetzt. Die heiß gewordene Lösung scheidet beim Erkalten das Acetat in lanzettförmigen Blättchen ab. Zur Reinigung wird das Acetat, in wenig Chloroform gelöst, mit heißem Methanol verdünnt, der Kristallisation überlassen. Der acetylierte Ester zeichnet sich gegenüber seinem Ausgangsmaterial durch bedeutend geringere Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol aus. Besser als in Alkohol löst sich der Körper in heißem Eisessig, spielend in Chloroform. Das reine Präparat schmilzt bei 227° k. Zur Analyse wurde 8 Stunden bei 0,5 mm über siedendem Eisessig getrocknet.

3,421 mg Substanz gaben 9,385 mg CO_2 und 3,06 mg H_2O .

8,071 mg Substanz gaben 3,707 mg AgJ.

26,570 mg Substanz gaben 1,07 ccm CH_4 $0^{\circ}/760$ mm.

Gef.: C 74,82 %; H 9,98 %; OCH_3 6,07 %; OH 3,08 %.
 $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_4$. Ber.: 74,93 %; 10,01 %; 5,88 %; 3,22 %.

Verseifung der Acetylgruppe.

1 g des Acetyl-sumaresinolsäure-methylesters wird in 20 ccm 5 % iger methylalkoholischer Kalilauge suspendiert und eine Stunde lang gekocht. Durch Versetzen der noch heißen Lösung mit 2 bis 3 ccm Wasser konnte das Verseifungsprodukt leicht kristallin erhalten werden. Der erhaltene Ester schmilzt bei 220 — 221° k und ist identisch mit Sumaresinolsäure-methylester.

Getrocknet 4 Stunden, 1 mm, 110° .

3,127 mg Substanz gaben 8,745 mg CO_2 und 2,88 mg H_2O .

8,071 mg Substanz gaben 3,827 mg AgJ.

17,590 mg Substanz gaben 1,59 ccm CH_4 $0^{\circ}/760$ mm.

Gef.: C 76,26 %; H 10,31 %; OCH_3 6,27 %; OH 6,90 %.
 $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_4$. Ber.: 76,48 10,36 %; 6,37 %; 6,97 %.

Acetyl-sumaresinolsäure-äthylester.

Der Acetyl-äthylester der Sumaresinolsäure wurde wie der entsprechende Methylester durch kurzes Erwärmen des Äthylesters mit Acetanhydrid und Pyridin erhalten.

Zur Reinigung wird das Acetat aus Eisessig umgelöst. Etwas besser löst sich der Körper in Dioxan. Das reine Präparat schmilzt bei 231° k. Es ist der schwerlöslichste Körper der Sumaresinolreihe.

Getrocknet 5 Stunden, 0,4 mm, 110°.

3,130 mg Substanz gaben 8,61 mg CO₂ und 2,875 mg H₂O.

3,352 mg Substanz gaben 9,218 mg CO₂ und 3,067 mg H₂O.

Gef.: C 75,02, 75,00 %; H 10,28, 10,24 %.

C₃₄H₅₄O₅. Ber.: 75,22 %; 10,03 %.

Ein Acetat der freien Sumaresinolsäure konnte nicht erhalten werden. Ein gemischtes Anhydrid der Säure mit Essigsäure durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz der Sumaresinolsäure konnte ebenfalls nicht isoliert werden.

Acetyl-anhydro-sumaresinolsäure-methylester.

In eine Lösung von 5 g Acetyl-sumaresinolsäure-methylester in 50 ccm Eisessig wird bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Lösung färbt sich nach einiger Zeit rosa. In diesem Zeitpunkt wird mit das Einleiten von Salzsäure unterbrochen und erst nach 2stündigem Stehen bei Zimmertemperatur durch Verdünnen der erwärmten Lösung mit Wasser aufgearbeitet. Die in lanzettförmigen Blättern kristallisierende Substanz wird durch mehrmaliges Umlösen aus verdünntem Methanol gereinigt. Smp. 174—175° k.

Getrocknet 6 Stunden, 0,1 mm, 80°, P₂O₅.

3,394 mg Substanz gaben 9,652 mg CO₂ und 3,070 mg H₂O.

13,110 mg Substanz gaben kein Methan.

Gef.: C 77,56 %; H 10,12 %; OH 0 %.

C₃₃H₅₀O₄. Ber.: 77,58 %; 9,85 %; 0 %.

Bei einem analogen Versuche, der aber unter gleichzeitigem Erwärmen ausgeführt wurde, konnte in schlechter Ausbeute ein dem oben beschrieben isomerer Ester isoliert werden, der bei 212—213° schmolz.

3,407 mg Substanz gaben 9,66 mg CO₂ und 3,08 mg H₂O.

Gef.: C 77,33 %; H 10,04 %.

Iso-sumaresinolsäure-methylester-diacetat.

10 g Acetyl-sumaresinolsäure-methylester werden in 50 ccm Acetanhydrid unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht, während gleichzeitig ein langsamer Strom trockenen Chlorwasserstoffgases eingeleitet wird. Nach 2 stündiger Einwirkungsdauer wird unterbrochen und die Reaktionsflüssigkeit nach 12 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur durch vorsichtiges Zufügen von verdünntem Methanol zersetzt. Das Reaktionsprodukt wird in lanzettförmigen Spießen gewonnen. Zum Umlösen eignet sich am besten Methylalkohol. Nach zweimaligem Umlösen ist der konstante Schmelzpunkt von 258° k erreicht, während das Rohprodukt einen Schmelzpunkt von $245 - 248^{\circ}$ zeigt. Während des ganzen Versuches zeigen sich keine Merkmale für eine zersetzende Wirkung der Chlorwasserstoffsäure; die Reaktionsflüssigkeit bleibt farblos.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110° , P_2O_5 .

3,552 mg Substanz gaben 9,551 mg CO_2 und 2,982 mg H_2O .

3,419 mg Substanz gaben 9,215 mg CO_2 und 2,904 mg H_2O .

26,00 mg Substanz gaben kein CH_4 .

5,972 mg Substanz gaben 2,314 mg AgJ.

Gef.: C 73,34, 73,50 %; H 9,40, 9,50 %; OH 0 %; OCH_3 5,09 %.
 $C_{35}H_{64}O_6$. Ber.: 73,62 %; 9,55 %; 0 %; 5,43 %.

Drehung: Chloroform, $l = 1$ dm, $c = 1,619$, $\alpha_D^{15} = 0,41^{\circ}$, $[\alpha]_D = 25,3^{\circ}$.

Oxydation mit Benzopersäure.

Methylester und Acetyl-keto-ester der Sumaresinolsäure wurden mit einem abgemessenen Volumen Benzopersäurelösung versetzt und der Verbrauch an Oxydationsmittel nach verschiedenen Zeiten in einem aliquoten Teil jodometrisch gemessen.

Die Meßresultate sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

Einwaage 0,100 g + 20 ccm Benzopersäurelösung 0,204 n	Acetyl-sumaresinolsäure-methylester	Acetyl-sumaresinon-methylester
Für $\bar{2}$ berechnete Menge 0,1 n Thiosulfatlösung . .	7,575 ccm	7,600 ccm
Zeit: 16 Stunden	4,5 ccm = 1,19 $\bar{1}$	0,90 ccm = 0,24 $\bar{1}$
24 "	4,7 = 1,24	1,80 = 0,48
40 "	4,7 = 1,24	3,10 = 0,81
64 "	4,6 = 1,22	3,2 = 0,84

Einwaage 0,100 g + 20 ccm Benzopersäurelösung 0,342 n	Sumaresinolsäure-methylester	Sumaresinonsäure-methylester
Für \bar{I} berechnete Menge 0,1 n Thiosulfatlösung...	4,12 ccm	4,13 ccm
Zeit: 5 Stunden	5,0 ccm = 1,21 \bar{I}	1,6 ccm = 0,38 \bar{I}
22 "	6,1 = 1,48	2,0 = 0,47
29 "	6,8 = 1,65	2,2 = 0,52
46 "	8,1 = 1,96	3,2 = 0,76
76 "	8,2 = 1,98	4,0 = 0,97

Zeit	Sumaresinolsäure-methylester		
	1,00 g 100 ccm Benzopersäurelösung 0,267 n	1,00 g 100 ccm Benzopersäurelösung 0,763 n	1,00 g 100 ccm Benzopersäurelösung 1,033 n
	Für \bar{I} berechnete Menge 0,1 n Thiosulfat: 41,2 ccm		
6 Stunden	32,7 ccm = 0,78 \bar{I}	51,1 ccm = 1,24 \bar{I}	62,9 ccm = 1,53 \bar{I}
21 "	46,9 = 1,14	59,3 = 1,44	77,6 = 1,89
27 "	53,9 = 1,31	66,3 = 1,61	88,0 = 2,14
45 "	61,7 = 1,50	77,8 = 1,89	92,1 = 2,24
60 "	67,9 = 1,65	87,6 = 2,13	91,5 = 2,22

Das für präparative Zwecke in größerer Menge hergestellte Einwirkungsprodukt von Benzopersäure auf Sumaresinolsäure-methylester konnte nur amorph gewonnen werden. Es ist in allen organischen Solventien spielend löslich.

Sumaresinolsäure- δ -oxy- γ -laktone.

a) 10 g Sumaresinolsäure, gelöst in 150 ccm 80 prozentigem Eisessig, werden bei 0° 5 Stunden lang mit Ozon behandelt (4 Siemens-Röhren, Transformatorenleistung 350 Watt). Während des Versuches scheidet sich ein schwerlöslicher Körper in Form einer Gallerte ab. Nach dem Stehen über Nacht wird stark mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Reaktionsprodukt mit Chloroform ausgezogen. Die Lösung wird neutral gewaschen, mit einprozentiger Kalilauge unveränderte Sumaresinolsäure extrahiert (ca. 0,5 g) und das Oxy-lactone durch starkes Einengen und Verdünnen mit Methanol als feiner Kristallsand gewonnen.

Der Körper ist schwerlöslich in Alkohol und Chloroform, leichter löslich dagegen in einem Gemisch der beiden Lösungsmittel. Nach

mehrmaligem Umlösen wird der konstante Schmelzpunkt von 322° bis 234° k erreicht. Beim Schmelzen wird leichte Zersetzung unter Aufschäumen beobachtet. Die Reaktion mit Tetranitromethan verläuft negativ.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110° , P_2O_5 .

3,419 mg Substanz gaben 9,250 mg CO_2 und 2,996 mg H_2O .

9,19 mg Substanz gaben 1,25 ccm CH_4 , $21^{\circ}/710$ mm.

Gef.: C 73,78 %; H 9,81 %; OH 10,39 %.
 $C_{30}H_{48}O_5$. Ber.: 73,71 %; 9,91 %; 10,42 %.

Drehung:

Chloroform + 10% Methanol, $l = 1$ dm, $c = 1,12$, $\alpha_D^{15} = 0,10^{\circ}$, $[\alpha]_D = +8,9^{\circ}$.

b) Unter schwachem Erwärmen werden 10 g Sumaresinolsäure in einem Gemisch von 120 ccm Eisessig und 30 ccm Perhydrol gelöst. Nach 3—4 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur gewinnt man das Reaktionsprodukt in der oben angegebenen Weise durch Ausfällen mit Wasser und extrahieren mit Chloroform.

Getrocknet 6 Stunden, 0,1 mm, 110° , P_2O_5 .

3,058 mg Substanz gaben 8,22 mg CO_2 und 2,77 mg H_2O .

3,149 mg Substanz gaben 8,53 mg CO_2 und 2,79 mg H_2O .

Gef.: C 73,31, 73,88 %; H 10,13, 9,92 %.
 $C_{30}H_{48}O_5$. Ber.: 73,71 %; 9,91 %.

Oxydation der Sumaresinolsäure mit Chromsäure.

5 g Sumaresinolsäure werden in 100 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 3 g Chromsäure in 20 ccm 50 %iger Essigsäure versetzt. Nach 12 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird ein geringer Überschuß an Chromsäure mit Formalin zerstört und das gebildete Oxydationsprodukt mit Wasser ausgefällt. Das mit 10 %iger Essigsäure gut gewaschene Produkt wird aus verdünntem Methylalkohol, besser noch aus Dioxan und Wasser umkristalliert. Die Reinigung ist mit großem Materialverlusten verbunden.

Analyse und Titration bestätigen die erwartete Ketosäure. Das reine Präparat schmilzt bei $286 - 287^{\circ}$ k.

Getrocknet 8 Stunden, 0,5 mm, 140° .

3,755 mg Substanz gaben 10,50 mg CO_2 und 3,30 mg H_2O .

Gef.: C 76,26 %; H 9,83 %.

Getrocknet 12 Stunden, 0,5 mm, 140°.

3,469 mg Substanz gaben 9,75 mg CO₂ und 3,05 mg H₂O.
 13,935 mg Substanz gaben 1,410 ccm Methan, 0°/760 mm.
 16,715 mg Substanz verbrauchten 1,764 ccm n/50 NaOH.

Gef.: C 76,65 %; H 9,84 %; OH 7,72 %; Äquivalentgewicht 474.
 C₃₀H₄₆O₄. Ber.: 76,53 %; 9,86 %; 7,23 %; 470,4.

Drehung: Chloroform, l = 1 dm, c = 2,15, α_D^{15°} = 0,68°, [α]_D = 31,7°.

Oxydation mit Schwefelsäurezusatz.

Bildung von δ-Keto-sumaresinon-γ-lakton.

10 g Sumaresinolsäure werden in 150 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten fügt man langsam 2 ccm Schwefelsäure, verdünnt mit 20 ccm Eisessig, zu, und behandelt tropfenweise mit einer Lösung von 5 g Chromsäure in 50 ccm 50 %iger Essigsäure. Die Temperatur des Oxydationsgemisches ist durch Kühlen unterhalb 30° zu halten. Nach beendigter Chromsäurezugabe wird mit Methanol zersetzt und das Oxydationsprodukt mit Wasser ausgefällt.

Der erhaltene Körper erweist sich als in Methanol schwerlöslich. Beim Umlösen aus diesem Solvens werden bei 311—312° k schmelzende Blättchen erhalten.

Getrocknet 5 Stunden, 0,2 mm, 110°, P₂O₅.

a) 3,080 mg Substanz gaben 8,434 mg CO₂ und 2,43 mg H₂O.
 b) 3,603 mg Substanz gaben 9,80 mg CO₂ und 2,81 mg H₂O.
 c) 3,826 mg Substanz gaben 10,47 mg CO₂ und 3,00 mg H₂O.
 d) 3,023 mg Substanz gaben 8,23 mg CO₂ und 2,46 mg H₂O.

Gef.: C 74,20, 74,18, 74,64, 74,25 %; H 8,77, 8,73, 8,78, 9,10 %.
 C₃₀H₄₄O₅. Ber.: 74,33 %; 9,15 %.
 C₃₀H₄₂O₅. Ber.: 74,64 %; 8,77 %.

a) Drehung: Chloroform, l = 1 dm, c = 2,90, α_D^{15°} = -0,70, [α]_D = -24,1°.
 c) 1 = 1 dm, c = 2,89, α_D^{16°} = -0,70, [α]_D = -24,2°.

δ-Keto-sumaresinolsäure-γ-lakton.

Aus Sumaresinolsäure-δ-oxy-γ-lakton.

5 g Sumaresinolsäure-δ-oxy-γ-lakton werden in 150 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren bei 50° tropfenweise mit 8 ccm 10 %iger Chromsäure-Eisessiglösung versetzt. Den genauen Endpunkt der Oxydation kontrolliert man mit Jodkalium-Stärkepapier. Das

Oxydationsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, gewaschen und aus Methanol-Chloroform umgelöst. Der Körper kristallisiert in feinen Blättchen, die aber Lösungsmittel zurückhalten. Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz liegt bei 318—320° (eingebracht bei 310°) unter schwacher Bräunung.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 80°, P₂O₅.

3,170 mg Substanz gaben 8,62 mg CO₂ und 2,50 mg H₂O.

Getrocknet 8 Stunden, 0,1 mm, 80°, P₂O₅.

2,497 mg Substanz gaben 6,798 mg CO₂ und 1,96 mg H₂O.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

2,962 mg Substanz gaben 8,076 mg CO₂ und 2,27 mg H₂O.

Gef.: C 74,16, 74,25, 74,39 %; H 8,83, 8,79, 8,58 %.

C₃₀H₄₄O₅. Ber.: 74,33 %; 9,15 %.

C₃₀H₄₂O₅. Ber.: 74,64 %; 8,77 %.

Drehung: Chloroform, l = 1 dm, c = 2,97, α_D^{14°} = -0,72°, [α]_D = -24,2°.

Mit der durch Oxydation der Sumaresinolsäure mit Chromsäure unter Zusatz von Schwefelsäure erhaltenen Substanz wurde unter dem Mikroskop keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet.

Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure.

5 g Sumaresinolsäure-methylester werden in 300 ccm Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen auf 0° unter Rühren eine Lösung von 3 g Chromsäure in 20 ccm 50 % iger Essigsäure zugefügt. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird ein Überschuß an Chromsäure mit Formalin zerstört und das Oxydationsprodukt durch Zufügen von viel Wasser ausgefällt. Die gut mit 10 % iger Essigsäure gewaschene Substanz wird in Methanol aufgenommen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich der Körper in feinen Nadelbüscheln ab. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln außerordentlich gut löslich, außerdem hält sie hartnäckig Kristalllösungsmittel zurück, so daß die Reinigung sehr erschwert wird. Die Bildung stark unterkühlter Lösungen verhindert man durch Bereithalten von Impfkristallen. Am zweckmäßigsten kristallisiert man den Körper abwechselnd aus Methanol und verdünnter Essigsäure um.

Ein 18 mal umgelöstes Präparat schmolz bei 204—206° k. Wie die folgenden Analysen zeigen, ist zu scharfes Trocknen zu vermeiden.

Getrocknet 12 Stunden, 0,5 mm, 100°.

2,859 mg Substanz gaben 7,97 mg CO₂ und 2,54 mg H₂O.

Gef.: C 76,03 %; H 9,94 %.

Getrocknet 16 Stunden, 0,5 mm, 100°.

3,449 mg Substanz gaben 9,66 mg CO₂ und 2,95 mg H₂O.

Gef.: C 76,39 %; H 9,57 %.

Getrocknet 12 Stunden, 0,5 mm, 140°.

3,768 mg Substanz gaben 10,64 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O.

Gef.: C 77,01 %; H 10,09 %.

C₃₁H₄₈O₄. Ber.: 76,80 %; 9,99 %.

5,732 mg Substanz gaben 2,860 mg AgJ.

17,11 mg Substanz gaben 0,70 ccm CH₄, 0°/760 mm.

Gef.: OCH₃ 6,59 %; OH 3,13 %.

C₃₁H₄₈O₄. Ber.: 6,40 %; 3,51 %.

Ein 20 Stunden bei 140° getrocknetes Präparat ergab folgende Analysenwerte.

3,026 mg Substanz gaben 8,58 mg CO₂ und 2,81 mg H₂O.

3,269 mg Substanz gaben 9,29 mg CO₂ und 2,99 mg H₂O.

Gef.: C 77,33, 77,50 %; H 10,24, 10,39 %.

Die hohen C- und H-Werte lassen auf Sauerstoffverlust schließen.

Oxydation mit Schwefelsäurezusatz.

3 g Sumaresinolsäure-methylester werden in 100 ccm Eisessig gelöst, unter Rühren mit 1 ccm Schwefelsäure, verdünnt und mit 10 ccm Eisessig, versetzt. Unter fortwährendem Rühren werden nun bei Zimmertemperatur 3 g Chromsäure, gelöst in 50 ccm 50 %igem Eisessig, zugetropft. Die Oxydation verläuft rasch unter Abscheidung eines grünen Harzes (Chromkomplex). Nach beendigter Chromsäurezugabe wird mit Methanolzusatz auf dem Wasserbade erwärmt und in der Hitze langsam 50 ccm Wasser zugesetzt. Der grüne Bodenkörper löst sich unter gleichzeitiger Abscheidung des Oxydationsproduktes in rein weißen Kristallen. Der abgetrennte gut gewaschene Körper läßt sich sehr gut durch Umlösen aus Eisessig, Dioxan oder Anisol reinigen. Das Oxydationsprodukt ist in den meisten organischen

Solventien schwerlöslich, nur von Chloroform wird es spielend aufgenommen. Aus Aceton wird das Abbauprodukt in feinen Nadeln erhalten, während die oben erwähnten Lösungsmittel den Körper in perlmutterglänzenden Blättchen ausscheiden. Die analysenreine Substanz schmilzt bei 285—286° k. Die Ausbeute beträgt 80—85% der angewandten Estermenge.

Getrocknet 6 Stunden, 0,5 mm, 110°.

3,346 mg Substanz gaben 9,21 mg CO₂ und 2,88 mg H₂O.

3,101 mg Substanz gaben 8,57 mg CO₂ und 2,72 mg H₂O.

3,429 mg Substanz gaben 9,473 mg CO₂ und 2,988 mg H₂O.

5,169 mg Substanz gaben kein AgJ.

7,514 mg Substanz gaben kein AgJ.

33,620 mg Substanz wurden 5 Stunden mit 0,3 n alkoholischer Natronlauge gekocht. Es wurden 0,669 ccm n/10 Lauge verbraucht.

Gef.:	C 75,07 %;	H 9,64;	OCH ₃ 0 %;	
	75,37 %;	9,82;	0 %;	
	75,34 %;	9,75;		Äquivalentgewicht 504.
C ₃₃ H ₅₀ O ₆ . Ber.:	75,23 %;	9,57;	5,89 %;	526,4.

Nach dem Ergebnis der Analysen ist bei der oben beschriebenen Oxydation gleichzeitig Acetylierung der noch freien Hydroxylgruppe eingetreten.

Auch unter den energischsten Bedingungen kann die vorhandene Estergruppe nach der Methode von Zeisel nicht nachgewiesen werden. Daß es sich jedoch nur um Hinderung, nicht aber um das Fehlen der Estergruppe handelt, zeigt der durch Verseifung der Acetylgruppe gewonnene Sumaresinonsäure-methylester. Merkwürdigerweise läßt sich beim Acetyl-sumaresinon-äthylester die Estergruppe nachweisen, wenn auch nicht quantitativ bestimmen.

Oxydation von Acetyl-sumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure.

10 g Acetyl-sumaresinolsäure-methylester werden in 150 ccm heißem Eisessig gelöst und unter Rühren bei 80° eine Lösung von 5 g Chromsäure in 20 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig rasch zugefügt. Nach ungefähr 10—20 Sekunden kristallisiert der gebildete, schwerlösliche Acetyl-sumaresinonsäure-methylester aus. Unverbrauchte Chromsäure wird mit Methanol zerstört.

Das abgesaugte und mit Methanol gewaschene Produkt wird nach zweimaligem Umlösen aus Dioxan analysenrein erhalten. Die Ausbeute an Acetyl-sumaresinonsäure-methylester beträgt 95 % der angewandten Estermenge.

Der Körper schmilzt bei 285—286° k und ist identisch mit Acetyl-sumaresinonsäure-methylester, erhalten bei der Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester mit Chromsäure unter Schwefelsäurezusatz.

Getrocknet 5 Stunden, 0,4 mm, 110°.

3,459 mg Substanz gaben 9,54 mg CO₂ und 3,00 mg H₂O.

3,668 mg Substanz gaben 10,13 mg CO₂ und 3,10 mg H₂O.

Gef.: C 75,22 %; H 9,71 %.

75,32 %; 9,46 %.

C₃₃H₅₀O₅. Ber.: 75,23 %; 9,57 %.

30,783 mg Substanz gaben 32,272 cmm Volumen.

$d_4^{286^\circ} = 0,9538$; $n_D^{285,8^\circ} = 1,4491$.

Gef.: $M_D^{286^\circ} = 148,10$.

C₃₃H₅₀O₅, 1 = CO, 2 -OO- $\bar{2} = 148,17$.

Sumaresinonsäure-methylester und Derivate.

Verseifung.

5 g Acetyl-sumaresinonsäure-methylester werden in 50 ccm 2 n alkoholischer Kalilauge suspendiert und bis zur völligen Lösung am Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheidet sich der gebildete Oxyketo-ester in feinen Nadeln ab. Die Substanz läßt sich durch Verseifung ihres Acetates bedeutend leichter rein erhalten als durch Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester. Hartnäckig haftende Chromkomplexe erschweren im letzteren Falle die Reinigung ganz erheblich.

Das Analysenpräparat weist einen Schmelzpunkt von 205—206° k auf, und gibt mit dem oben beschriebenen Keto-ester, gewonnen durch Oxydation von Sumaresinolsäure-methylester, gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Reacetylierung der Substanz gelingt schon durch kurzes Erwärmen mit Acetanhydrid. Keten bleibt ohne Einwirkung.

Getrocknet 10 Stunden, 0,3 mm, 140°.

3,684 mg Substanz gaben 10,34 mg CO₂ und 3,39 mg H₂O.

6,280 mg Substanz gaben 17,603 mg CO₂ und 5,685 mg H₂O.

Gef.: C 76,55, 76,45 %; H 10,30, 10,12 %.

C₃₁H₄₈O₄. Ber.: 76,80 %; 9,99 %.

Zur Sicherstellung der Bruttoformel des Sumaresinonsäure-methylesters wurden noch dessen Benzoat und Tribromacetat hergestellt.

Benzoat.

0,5 g Sumaresinonsäure-methylester werden in 2 ccm reinem Pyridin gelöst und tropfenweise mit Benzoylchlorid (1,1 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in Äther aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung gewaschen. Das nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene Benzoat wird aus Aceton oder Methanol umgelöst. Das Benzoat schmilzt bei 312° k.

Getrocknet 6 Stunden, 0,8 mm, 110°.

3,063 mg Substanz gaben 8,71 mg CO₂ und 2,45 mg H₂O.

Gef.: C 77,55 %; H 8,95 %.

C₃₈H₅₂O₅. Ber.: 77,67 %; 8,91 %.

Tribromacetat.

In gleicher Weise wird durch Behandlung mit Tribromacetyl bromid der Tribromacetyl-sumaresinonsäure-methylester hergestellt. Die Kondensation ist durch gelindes Erwärmen auf 30—40° einzuleiten. Das ausgeschiedene Derivat wird aus Eisessig umgelöst. Fp. 248° unter Zersetzung.

Getrocknet 6 Stunden, 0,4 mm, 110°.

a) 3,035 mg Substanz gaben 5,72 mg CO₂ und 1,77 mg H₂O.

b) 4,991 mg Substanz gaben 9,49 mg CO₂ und 2,82 mg AgBr.

b) 1,917 mg Substanz gaben 1,422 mg AgBr.

Gef.: C 51,40, 51,86 %; H 6,53, 6,32 %; Br 31,57 %.

C₃₂H₄₀O₅Br₃. Ber.: 51,75 %; 6,46 %; 31,34 %.

Acetyl-sumaresinonsäure-äthylester.

5 g Sumaresinolsäure-äthylester-acetat werden in 100 ccm Eisessig gelöst und bei 70—80° mit 3 g Chromsäure behandelt. Das Oxydationsprodukt wird, wie beim entsprechenden Methylester beschrieben, isoliert und gereinigt. Das reine Präparat schmilzt bei 283—284° k, gibt jedoch mit dem nur um ein Grad höher schmelzenden Acetylsumaresinonsäure-methylester gemischt eine kräftige Schmelzpunktsniedrigung.

Getrocknet 3 Stunden, 0,5 mm, 140°.

3,201 mg Substanz gaben 8,820 mg CO₂ und 2,82 mg H₂O.

Gef.: C 75,15; H 9,86 %.

Getrocknet 8 Stunden, 0,5 mm, 140°.

3,255 mg Substanz gaben 9,02 mg CO₂ und 2,84 mg H₂O.

Bromierung von Acetyl-sumaresinonsäure-methylester.

Auf eine Lösung von 0,5 g Acetyl-sumaresinonsäure-methylester in 10 ccm Chloroform läßt man bei Zimmertemperatur 1 Mol Brom, gelöst in Chloroform, einwirken. Nach einstündigem Stehen wird das Chloroform bis auf einige Kubikzentimeter entfernt und die mit heißem Äthylalkohol verdünnte Lösung durch weiteres Abdampfen vollends von Chloroform befreit. Das Bromketon wird in glänzenden Blättchen erhalten, die weiter aus Chloroform-Äthylalkohol umgelöst werden. Smp. 246° k.

Getrocknet 5 Stunden, 0,5 mm, 110°.

3,000 mg Substanz gaben 7,23 mg CO₂ und 2,20 mg H₂O.

6,308 mg Substanz gaben 2,073 mg AgBr.

7 688 mg Substanz gaben 2,494 mg AgBr.

Gef.: C 65,75 %; H 8,21 %; Br 13,98, 13,80 %.

C₂₃H₄₀O₅Br. Ber.: 65,42 %; H 8,16 %; 13,20 %.

Wird die oben beschriebene Bromierung in siedendem Chloroform vorgenommen, so werden leicht 2 Mol Brom entfärbt. Das Dibromketon wird beim Umlösen aus Chloroform-Alkohol ebenfalls in Blättchen erhalten. Der Körper ist etwas schwerer löslich als Monobromketon. Smp. 248° unter Zersetzung.

Getrocknet 5 Stunden, 0,5 mm, 110°.

2,513 mg Substanz gaben 1,410 mg AgBr.

2,832 mg Substanz gaben 1,550 mg AgBr.

Gef.: Br 23,87, 23,36 %.

C₃₃H₄₈O₅Br₂. Ber.: 23,36 %.

δ-Keto-sumaresinonsäure-methylester.

10 g Acetyl-sumaresinonsäure-methylester werden durch Kochen mit 200 ccm Eisessig in Lösung gebracht. Der auf 80° abgekühlten Lösung läßt man unter Rühren langsam 6 g Chromsäure, gelöst in

10 ccm Wasser und 90 ccm Chromsäure, einfließen. Nach beendiger Chromsäurezugabe wird noch eine Stunde auf 80° gehalten und das Oxydationsprodukt schließlich durch Ausfällen mit Wasser gewonnen. Hartnäckig haftende Chromkomplexe zerstört man durch Kochen mit Claisenscher Lauge. Das wiederum mit Wasser gefällte Oxydationsprodukt wird in Äther aufgenommen und die gut gewaschene ätherische Lösung eingeengt. Die Reinigung des sehr leichtlöslichen Körpers erfordert mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Methanol und verdünntem Eisessig. Während Methanol von den Kristallen zurückgehalten wird, kann der Körper aus verdünntem Eisessig in langen Nadeln erhalten werden, die kein Kristalllösungsmittel enthalten. Smp. 225° k. Tetranitromethan erzeugt keine Gelbfärbung. Carbonylderivate konnten nicht erhalten werden.

Getrocknet 6 Stunden, 0,1 mm, 80°, P₂O₅.

3,505 mg Substanz gaben 9,55 mg CO₂ und 3,06 mg H₂O.

3,127 mg Substanz gaben 8,53 mg CO₂ und 2,69 mg H₂O.

2,879 mg Substanz gaben 1,474 mg AgJ.

4,301 mg Substanz gaben 2,107 mg AgJ.

Gef.:	C 74,31	74,40 %;	H 9,77,	9,63 %;	OCH ₃ 6,77,	6,47 %.
C ₃₁ H ₄₅ O ₅ . Ber.:		74,34 %;		9,67 %;		6,20 %.

Verseifung von Acetyl-sumaresinonsäure-methylester im Bombenrohr.

3 g Acetyl-sumaresinonsäure-methylester werden im Einschlußrohr mit 10 ccm Claisenscher Lauge 12 Stunden auf 200—210° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit wenig heißem Methanol in Lösung gebracht, mit Wasser verdünnt und der Methylalkohol auf dem Wasserbade entfernt. Das Alkalisalz der Sumaresinonsäure wird so in langen feinen Nadeln erhalten. Das Salz wird auf der Nutsche mit 6% iger Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen zur Entfernung eventuell unverseifter Anteile mit Äther behandelt.

Das Alkalisalz wird in Methanol aufgenommen, mit Essigsäure neutralisiert und die freie Säure durch Eindampfen der mit Wasser verdünnten Lösung kristallin gewonnen. Die Säure wird aus verdünntem Methanol oder verdünntem Dioxan umgelöst.

Die so gewonnene Oxy-keto-säure erweist sich als identisch mit der durch Oxydation der Sumaresinolsäure in geringer Ausbeute er-

haltenen Säure. Sie läßt sich auf dem oben beschriebenen Wege leicht in größeren Mengen herstellen.

Versuche, ein Oxim oder Semicarbazon der Sumaresinonsäure zu erhalten, führten ebensowenig zum Ziele, wie ja auch deren Ester in keiner Weise ein Carbonylderivat ergaben.

Getrocknet 6 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

5,688 mg Substanz gaben 15,943 mg CO₂ und 5,050 mg H₂O.

Gef.: C 76,44 %; H 9,94 %.

C₃₀H₄₆O₄. Ber.: 76,53 %; 9,86 %.

Anhydrid : Acetyl-sumaresinonsäure-essigsäure.

Beim Erhitzen von 1 g Sumaresinonsäure mit 1 ccm Pyridin und 2 ccm Acetanhydrid wird leicht ein gut kristallisierendes Acetat erhalten. Es zeigte sich, daß sich der Körper unverändert nur aus Acetanhydrid umlösen ließ. Kochen mit Alkoholen bewirkt rasche Hydrolyse. Wie das Analysenergebnis zeigt, handelt es sich um ein Diacetat. Da der Körper, in Dioxan gelöst, nicht mit Diazomethan reagiert, die Bestimmung nach Zerewitinoff das Fehlen eines aktiven Wasserstoffatoms ergibt, handelt es sich also um Acetyl-sumaresinon-essigsäure, nicht aber um ein Oxy-enol-diacetat der Sumaresinonsäure.

Ein Monoacetat der freien Sumaresinonsäure konnte nicht isoliert werden, stets werden beim Umlösen des Diacetates aus verdünnten Lösungsmitteln beide Acetylreste abgespalten.

Ein bei 312° k schmelzendes Präparat wurde 6 Stunden bei 0,5 mm über siedendem Xylol getrocknet.

7,612 mg Substanz gaben 20,488 mg CO₂ und 6,269 mg H₂O.

Gef.: C 73,41 %; H 9,22 %.

C₃₄H₅₀O₆. Ber.: 73,59 %; 9,09 %.

Das Diacetat eignet sich vorzüglich zur Reindarstellung von Sumaresinonsäure. Wie schon erwähnt wurde, läßt sich die Ketosäure, erhalten durch Oxydation der Sumaresinolsäure, nur durch verlustreiches Umlösen reinigen, während das aus getrockneter Rohsäure hergestellte schwerlösliche Diacetat durch 2—3 maliges Umlösen aus Acetanhydrid leicht rein erhalten wird. Halbstündiges Kochen mit methylalkoholisch-wässriger Natronlauge entfernt die beiden Acetylreste, so daß das Natriumsalz der Sumaresinonsäure beim Entfernen

des Methylalkohols in feinen Nadeln ausgeschieden wird. Das Salz wird zerlegt und die freie Säure aus Dioxan und Wasser umkristallisiert.

Bromlaktone der Sumaresinonsäure.

1 g sumaresinonsaures Natrium wird in 50 ccm Methanol gelöst und unter Rühren mit methylalkoholischer Bromlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit SO_2 -haltigem Wasser ausgefällt und aus verdünntem Dioxan umgelöst. Der Körper reagiert nicht mehr sauer. Tetranitromethan erzeugt keine Gelbfärbung. Das Bromlaktone schmilzt bei $249\text{--}250^\circ\text{K}$ unter Zersetzung. Zur Analyse wurde bei 0,5 mm 4 Stunden bei 110° getrocknet.

6,070 mg Substanz gaben 14,635 mg CO_2 und 8,17 mg H_2O .

2,400 mg Substanz gaben 0,808 mg AgBr.

Gef.: C 65,75 %; H 8,17 %; Br 14,33 %.

$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{Br}$. Ber.: 65,54 %; 8,26 %; 14,55 %.

Das Acetat des Bromlaktone schmilzt bei $257\text{--}258^\circ$ unter Zersetzung.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110° , P_2O_5 .

4,090 mg Substanz gaben 9,78 mg CO_2 und 2,94 mg H_2O .

Gef.: C 65,22 %; H 8,04 %.

$\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{O}_5\text{Br}$. Ber.: 64,97 %; 8,02 %.

Bromlaktone der Sumaresinolsäure.

Das von A. Winterstein und R. Egli(1) beschriebene Sumaresinolsäure-bromlaktone wurde nach der von den obigen Autoren angegebenen Methode bereitet.

5 g sumaresinolsaures Natrium wurden in 50 % igem Methanol gelöst. Beim Behandeln der Lösung mit bromdampfbeswerter Luft schied sich das gebildete Bromlaktone in mikroskopischen Nadelchen ab. Während des Versuches ist die Reaktion durch fortwährendes Zutropfen von verdünnter Natronlauge alkalisch zu halten.

Das mehrmals aus verdünntem Methylalkohol umgelöste Bromlaktone schmilzt bei 225° .

Acetyl-bromlaktone.

1 g Sumaresinolsäure-bromlaktone wird in üblicher Weise durch kurzes Erwärmen mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert. Das Derivat scheidet sich beim Erkalten in lanzettförmigen Spießen ab. Das mehrmals aus Acetanhydrid umgelöste Acetyl-bromlaktone schmilzt bei 222°.

Getrocknet 4 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

4,204 mg Substanz gaben 9,977 mg CO₂ und 3,138 mg H₂O.

Gef.: C 64,72 %; H 8,35 %.

C₃₂H₄₉O₅Br. Ber.: 64,72 %; 8,32 %.

Drehung: Chloroform, l = 1 dm, c = 1,638, α_D^{18°} = + 0,82°, [α]_D = + 50,1°.

Iso-bromlaktone.

Zu 5 g Sumaresinolsäure, gelöst in 20 ccm Methanol, läßt man langsam aus einer Bürette eine unter Eiskühlung hergestellte 10 % ige methylalkoholische Bromlösung zufießen. Anfänglich wird das Brom sehr rasch entfärbt. Unter fortgesetztem Umschütteln wird ein Mol Brom zur Einwirkung gebracht. Gegen das Ende der Reaktion beginnt das gebildete Iso-bromlaktone in feinen Nadeln anzufallen, nach einstündigem Stehen hat sich der ganze Gefäßinhalt in einen dicken Kristallbrei verwandelt. Das isolierte Produkt wird erstmals auf der Nutsche mit etwas SO₂-haltigem Methanol gewaschen und dann zur vollständigen Reinigung einige Male aus Methylalkohol umgelöst.

Das Iso-bromlaktone unterscheidet sich vom Bromlaktone Wintersteins durch seine geringere Löslichkeit in organischen Solventien, erweist sich jedoch ebenfalls neutral und gesättigt gegen Tetranitromethan. Das Iso-bromlaktone schmilzt bei 238—239°. Mit Sumaresinolsäure-bromlaktone gemischt wird kräftige Schmelzpunktsdepression erhalten. Dasselbe Verhalten zeigen die entsprechenden Acetyl-derivate.

Getrocknet 6 Stunden, 0,1 mm, 80°, P₂O₅.

3,958 mg Substanz gaben 9,446 mg CO₂ und 3,124 mg H₂O.

3,422 mg Substanz gaben 1,125 mg AgBr.

11,68 mg Substanz gaben 2,18 ccm Methan, 0°/760 mm.

9,374 mg Substanz gaben kein AgJ.

Gef.: C 65,09 %; H 8,83 %; Br 13,99 %; OH 6,73 %; OCH₃ 0 %.

C₃₀H₄₇O₄Br. Ber.: 65,30 %; 8,60 %; 14,50 %; 5,73 %; 0 %.

Iso-bromlaktone-acetat.

In üblicher Weise wurde das Iso-bromlaktone in sein Acetat übergeführt, welches durch Umlösen aus Acetanhydrid gereinigt wurde. Das Acetat schmilzt bei 236—237°. Mit dem nur um ein Grad höher schmelzenden Ausgangskörper gemischt wurde ein Schmelzpunkt von 220° beobachtet.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

3,378 mg Substanz gaben 7,999 mg CO₂ und 2,558 mg H₂O.

Gef.: C 64,58 %; H 8,47 %.

C₃₂H₄₉O₅Br. Ber.: 64,72 %; 8,32 %.

Drehung: Chloroform, l = 1 dm, c = 1,593, α_D^{14°} = +0,80°, [α]_D = +50,2°.

Anhydro-bromlaktone.

5 g Sumaresinolsäure, gelöst in 50 ccm Chloroform, werden mit einer 10 % Brom enthaltenden Chloroformlösung behandelt. Anfangs wird das Brom sehr rasch aufgenommen, während die vollständige Aufnahme von einem Mol Brom durch gelindes Erwärmen gefördert werden muß. Die Flüssigkeit verfärbt sich unter gleichzeitigem Ausstoßen von Bromwasserstoff. Nach beendigter Bromaufnahme wird mit Methanol verdünnt und durch mehrmaliges Einengen auf dem Wasserbade und abermaliges Verdünnen mit Methanol das Chloroform vollständig entfernt. Aus der methylalkoholischen Lösung scheidet sich das Anhydro-bromlaktone in feinen Nadeln ab, die weiter aus Methanol unter Zusatz von einigen Tropfen Chloroform umgelöst werden.

Die Substanz reagiert neutral, zeigt jedoch bei der Reaktion mit Tetranitromethan stark ungesättigten Charakter. Bei 226—228° schmilzt das Bromlaktone unter schwacher Zersetzung.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

3,132 mg Substanz gaben 7,72 mg CO₂ und 2,42 mg H₂O.

3,678 mg Substanz gaben 1,248 mg AgBr.

9,899 mg Substanz gaben kein AgJ.

Gef.: C 67,23 %; H 8,59 %; Br 14,44 %; OCH₃ 0 %.

C₃₀H₄₅O₃Br. Ber.: 67,50 %; 8,51 %; 14,98 %; 0 %.

Acetyl-anhydro-bromlaktone.

1 g Anhydro-bromlaktone wird durch kurzes Erwärmen mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert. Das beim Erkalten ausgeschiedene Acetat wurde einige Male aus Acetanhydrid umgelöst. Die reine Substanz schmilzt bei 233°.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

- a) 4,161 mg Substanz gaben 10,115 mg CO₂ und 3,138 mg H₂O.
 b) 4,298 mg Substanz gaben 10,523 mg CO₂ und 3,150 mg H₂O.
 c) 4,087 mg Substanz gaben 1,330 mg AgBr.

Gef.: C 66,30, 67,77 %; H 8,44, 8,20 %; Br 13,84 %.

C₃₂H₄₇O₄Br. Ber.: 66,75 %; 8,24 %; 14,89 %.

Drehung: Chloroform, 1 = 1 dm, c = 1,641, α_D¹⁴⁰ = +1,15°, [α]_D = +70,1°.

Anhydro-sumaresinolsäure.

In die siedende Lösung von 2 g Anhydro-sumaresinolsäure-bromlaktone in einem Gemisch von 20 ccm Eisessig und 10 ccm Benzol wurde im Verlauf einer Stunde 3 g Zinkstaub eingetragen. Das Erwärmen wurde noch eine Stunde fortgesetzt, die heiß filtrierte Lösung im Vakuum stark eingeengt, in Äther aufgenommen und mit Wasser neutral gewaschen. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit 10 %iger Natronlauge schied sich das Natriumsalz der gebildeten Anhydro-sumaresinolsäure als feiner Kristallbrei ab, der auf der Nutsche gut mit 10 %iger Natronlauge und Äther gewaschen wurde. Durch Zerlegen des Salzes mit Eisessig konnte die freie Säure gewonnen werden, die nach mehrmaligem Umlösen aus verdünntem Dioxan in feinen Nadeln kristallisiert, die bei 288—290° schmelzen.

Getrocknet 6 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

- 3,702 mg Substanz gaben 10,731 mg CO₂ und 3,403 mg H₂O.
 4,147 mg Substanz gaben 12,024 mg CO₂ und 3,750 mg H₂O.
 16,352 mg Substanz verbrauchten 1,840 ccm n/50 KOH.

Gef.: C 79,06, 79,08 %; H 10,28, 10,12 %; Äquivalentgewicht 444.

C₃₀H₄₆O₃. Ber.: 79,22 %; 10,21 %; 454,4.

0,5 g Anhydro-sumaresinolsäure wurden durch Behandeln mit ätherischem Diazomethan verestert und der Ester nach dem Entfernen des Äthers durch kurzes Aufkochen mit Acetanhydrid-Pyridin

acetyliert. Der so gewonnene Acetyl-anhydro-sumaresinolsäure-methylester schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus verdünntem Methanol bei 175° k. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe ist der Körper identisch mit dem Acetyl-anhydro-ester, der bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetyl-sumaresinolsäure-methylester in Eisessig gewonnen worden war.

Brom-dimethoxy-sumaresinolsäure-bromlaktone.

a) Aus Brom.

Zu 5 g Sumaresinolsäure, gelöst in 30 ccm Methanol, werden 2 g Brom tropfenweise zugegeben. Nach 5—10 Minuten scheidet die Lösung feine Kristalle ab, die auf der Nutsche gesammelt und mit etwas SO_2 -haltigem Methanol gewaschen werden. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwerlöslich, nur von Chloroform wird er spielend aufgenommen. Zum Umlösen eignet sich ein Gemisch von Äthylalkohol und Chloroform. Der in kleinen Prismen kristallisierende Körper schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 247 — 248° . Tetranitromethan erzeugt keine Gelbfärbung. Beim Kochen mit Acetanhydrid verändert sich der Körper nicht.

Getrocknet 8 Stunden, 0,1 mm, 80° , P_2O_5 .

3,339 mg Substanz gaben 6,97 mg CO_2 und 2,26 mg H_2O .
 3,552 mg Substanz gaben 2,101 mg AgBr.
 2,508 mg Substanz gaben 1,460 mg AgBr.
 10,24 mg Substanz gaben kein CH_4 .
 18,490 mg Substanz gaben 14,380 mg AgJ.
 8,420 mg Substanz gaben 6,064 mg AgJ.

Gef.: C 56,93 %; H 7,50 %; OH 0 %; Br 24,77, 25,17 %; OCH_3 9,31, 9,51 %.

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_5\text{Br}_2$.

Ber.: C 56,96 %; 7,48 %; 0 %; 23,7 %; 9,20 %.

Drehung: Chloroform, $l = 1$ dm, $c = 1,553$, $\alpha_D^{14} = +41^{\circ}$, $[\alpha]_D = +26,42^{\circ}$.

b) Aus Iso-bromlaktone.

1 g fein zerriebenes Iso-bromlaktone, suspendiert in 10 ccm Methanol, wird in der oben beschriebenen Weise mit 1 g Brom behandelt. Das Reaktionsprodukt wird mit SO_2 -haltigem Wasser ausgefällt, in Chloroform aufgenommen und die neutral gewaschene Lösung unter Zusatz von Methanol eingengt. Die erhaltenen Kristalle werden

zur weiteren Reinigung aus Chloroform-Alkohol umgelöst. Der Körper zeigt sich seinem Verhalten nach, sowie nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem oben beschriebenen Bromlaktone. Charakteristisch ist der scharf bei 247° liegende Zersetzungspunkt.

c) Aus Anhydro-bromlaktone.

In derselben Weise konnte Anhydro-bromlaktone durch Überbromierung in methylalkoholischer Lösung in Brom-dimethoxy-bromlaktone umgewandelt werden.

Ein Übergang von Iso-bromlaktone in Anhydro-bromlaktone konnte jedoch nicht gefunden werden.

Überbromierung von Sumaresinolsäure in Äthylalkohol führt nicht zu einem Diäthoxy-Körper. Es wird nur Iso-bromlaktone erhalten.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub-Eisessig konnte in schlechter Ausbeute eine Säure, die sich aus Dioxan und Wasser umlösen ließ, gewonnen werden. Sie wurde nicht näher untersucht. Smp. 275° .

3,478 mg Substanz gaben 9,697 mg CO_2 und 3,024 mg H_2O .
9,936 mg Substanz gaben kein AgJ.

Gef.: C 76,04 %; H 9,73 %; OCH_3 0 %.

Iso-diacetyl-sumaresinolsäure-bromlaktone.

Zu einer Suspension von 5 g Sumaresinolsäure in 20 ccm Acetanhydrid läßt man eine 10%ige eisgekühlte Brom-acetanhydrid-lösung zutropfen. Unter starker Erwärmung geht die Sumaresinolsäure in Lösung. Durch vorsichtiges Zufügen von verdünntem Methanol wird die nach beendigter Bromaufnahme noch heiße Lösung zersetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in spießigen Kristallen ab. Zur vollständigen Reinigung wird einige Male aus Acetanhydrid umgelöst. Smp. $262-264^{\circ}$ unter schwacher Zersetzung. Der Körper reagiert neutral und erweist sich gegen Tetranitromethan gesättigt.

Getrocknet 4 Stunden, 0,1 mm, $^{\circ}$, P_2O_5 .

3,552 mg Substanz gaben 8,360 mg CO_2 und 2,565 mg H_2O .
5,093 mg Substanz gaben 1,483 mg AgBr.

Gef.: C 64,19 %; H 8,08 %; Br 12,39 %.

$\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{O}_6\text{Br}$. Ber.: 64,22 %; 8,09 %; 12,58 %.

Iso-diacetyl-sumaresinolsäure.

5 g Iso-diacetyl-bromlaktone, suspendiert in 150 ccm Eisessig, werden mit 5 g Zinkstaub 2 Stunden am schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Das Bromlaktone geht mit fortschreitender Reduktion in Lösung. Die erhaltene Iso-diacetyl-sumaresinolsäure wird mit Wasser ausgefällt, in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge als Natriumsalz ausgeschieden, das auf der Nutsche mit Wasser und Äther gewaschen wird. Das gut abgepreßte Natriumsalz wird in methanolischer Lösung mit Eisessig zerlegt und die heiße Lösung mit etwas Wasser verdünnt. Beim Erkalten wird die freie Säure in prismatischen Nadeln erhalten. Zum Umlösen eignet sich am besten verdünntes Methanol. Die Säure weist keinen scharfen Schmelzpunkt auf; sie zersetzt sich schon bei 180—190° unter Schäumen.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

3,092 mg Substanz gaben 8,26 mg CO₂ und 2,61 mg H₂O.

15,03 mg Substanz gaben 0,58 ccm CH₄, 0°/760 mm.

Gef.: C 72,86 %; H 9,44 %; OH 2,94 %.

C₈₄H₅₂O₆. Ber.: 73,06 %; 9,38 %; 3,00 %.

Iso-diacetyl-sumaresinolsäure-methylester.

0,2 g Iso-diacetyl-sumaresinolsäure in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert liefert einen in Methanol schwerlöslichen Ester, der nach zweimaligem Umlösen bei 258° k schmilzt und mit dem Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Acetyl-sumaresinolsäure-methylester gemischt keine Schmelzpunktsdepression gibt.

Iso-diacetyl-sumaresinol-δ-oxy-γ-laktone.

1 g Iso-diacetyl-sumaresinolsäure wird unter Erwärmen auf 40° in 20 ccm Eisessig gelöst und die noch warme Lösung mit 4 ccm 30 % igem Perhydrol versetzt. Nach 12 stündigem Stehen hat sich ein Teil des Reaktionsproduktes in feinen Nadeln abgeschieden. Zusatz von Wasser zu der erwärmten Lösung führt zur quantitativen Gewinnung des sehr gut kristallisierenden Oxy-laktone. Zur Reinigung wird in Chloroform gelöst und mit Methanol verdünnt. Der

reine Körper schmilzt bei 262—264° k, verbraucht bei der Titration keine Lauge und erweist sich gegen Tetranitromethan indifferent.

Getrocknet 8 Stunden, 0,1 mm, 150°, P₂O₅.

3,446 mg Substanz gaben 8,992 mg CO₂ und 2,85 mg H₂O.

Gef.: C 71,17 %; H 9,25 %.

C₃₄H₆₂O₇. Ber.: 71,28 %; 9,16 %.

Iso-diacetyl-sumaresinol- δ -keto- γ -laktone.

a) Aus Iso-diacetyl-sumaresinolsäure.

Zu 0,5 g Iso-diacetyl-sumaresinolsäure, gelöst in 20 ccm Eisessig, werden 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure, verdünnt mit 5 ccm Eisessig, zugegeben und hierauf bei Zimmertemperatur langsam 1,2 ccm 10 % ige Chromsäure-Eisessiglösung zugesetzt. Schon nach den ersten Tropfen des Oxydationsmittels fällt ein grüner Chromkomplex aus, der nach beendigter Oxydation mit Wasser in Lösung gebracht wird. Das Oxydationsprodukt, das auf Zusatz von mehr Wasser ausfällt, wird nach gutem Waschen aus Chloroform-Methanol-Gemisch umgelöst. Der in langen Nadeln erhaltene Körper schmilzt bei 314—315°, reagiert nicht mehr sauer und gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

2,835 mg Substanz gaben 7,437 mg CO₂ und 2,24 mg H₂O.

Gef.: C 71,54 %; H 8,84 %.

C₃₄H₅₀O₇. Ber.: 71,53 %; 8,84 %.

Drehung: Chloroform, l = 1 dm, c = 1,284, $\alpha_D^{130} = -0,33^\circ$, $[\alpha]_D = -25,7^\circ$.

b) Aus Iso-diacetyl-sumaresinol- δ -oxy- γ -laktone.

0,5 g Oxylaktone, gelöst in 20 ccm Eisessig, werden bei 50° tropfenweise mit einer 10 % igen Chromsäurelösung behandelt. Der Endpunkt der Oxydation wird mit Jodkalium-Stärke-Papier erkannt. Das Oxydationsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, gut gewaschen und aus Methanol-Chloroform umgelöst. Der reine Körper schmilzt bei 314—315° und gibt, mit dem durch direkte Oxydation von Iso-diacetyl-sumaresinolsäure erhaltenen Keto-laktone gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

4,469 mg Substanz gaben 11,77 mg CO₂ und 3,54 mg H₂O.

Gef.: C 71,66 %; H 8,86 %.

C₃₄H₅₀O₇. Ber.: 71,53 %; 8,84 %.

Drehung: Chloroform, l = 1 dm, c = 1,192, α_D^{15°} = -0,30°, [α]_D = -25,1°.

δ-Keto-iso-diacetyl-sumaresinolsäure-methylester.

Zu 3 g Iso-sumaresinolsäure-methylester-diacetat, suspendiert in 100 ccm Eisessig, läßt man bei Zimmertemperatur 2 g Chromsäure, gelöst in 50 ccm Eisessig, zufließen. Nach 12 Stunden wird auf 80° erwärmt und das Oxydationsprodukt schließlich durch Ausfällen mit Wasser gewonnen. Nach mehrmaligem Umlösen aus Acetanhydrid schmilzt der Körper bei 262—263° k. Tetranitromethan erzeugt keine Gelbfärbung.

Getrocknet 5 Stunden, 0,1 mm, 110°, P₂O₅.

3,479 mg Substanz gaben 9,17 mg CO₂ und 2,82 mg H₂O.

Gef.: C 71,89 %; H 9,07 %.

C₃₅H₅₄O₇. Ber.: 71,63 %; 9,27 %.

Die Dehydrierung der Sumaresinolsäure.

Mit Selen.

Eine der Dehydrierung vorausgehende Zersetzung der Säure bei höherer Temperatur erwies sich zur Erzielung guter Ausbeuten an ätherlöslichen Dehydrierungsprodukten als günstig. Es wurden 140 g der Säure in vier Portionen bei 310—315° unter einem Druck von 12 mm 2—2½ Stunden erhitzt und die erstarrte Schmelze wurde mit der 1½ fachen Menge Selen während 24 Stunden der Dehydrierung unterworfen. Ein merkliches Einsetzen der Selenwasserstoffentwicklung konnte erst bei einer Temperatur von etwa 325° beobachtet werden. Im allgemeinen wurde bei einer Badtemperatur von 340—350° gearbeitet. Die Reaktionsprodukte wurden mittelst Äther aus dem Dehydrierungskolben entfernt und die Rückstände im Soxhlet mit Äther erschöpfend extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden einige Tage mit Natrium behandelt und die Dehydrierungsprodukte nach Abdampfen des Äthers schließlich aus einem Ladenburg-Kolben fraktioniert destilliert.

Bei einem Drucke von 1 mm wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

1. 93—95° 2,6 g.
2. 95—100° 3,2 g.
3. 100—105° 3,8 g.
4. 105—111° 3,6 g.
5. 111—116° 2,2 g.
6. 116—130° 3,0 g.

Von 180—250° destillierten 5,2 g eines zähflüssigen Öles über. Nach längerem Stehen schied sich aus demselben ein kristalliner Anteil ab.

2,7-Dimethyl-naphtalin. Aus den Fraktionen 1 und 2 schied sich nach längerem Stehen im Kühlschrank ein fester Kohlenwasserstoff in Blättchen ab, der in der Kälte abgenutscht und zur Reinigung aus Methanol umgelöst wurde. Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes liegt bei 98,5°, der des Pikrates bei 135,5° und der des Styphnates bei 159°.

a) 3,154 mg Substanz gaben 10,67 mg CO₂ und 2,26 mg H₂O.

Gef.: C 92,26 %; H 8,02 %.

Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₂. Ber.: 92,25 %; 7,75 %.

b) 3,845 mg Substanz gaben 7,89 mg CO₂ und 1,35 mg H₂O.

Gef.: C 55,97 %; H 3,93 %.

Pikrat C₁₈H₁₅O₇N₃. Ber.: 56,09 %; 3,93 %.

c) 2,876 mg Substanz gaben 5,65 mg CO₂ und 1,00 mg H₂O.

Gef.: C 53,58 %; H 3,89 %.

Styphnat C₁₈H₁₅O₈N₃. Ber.: 53,85 %; 3,77 %.

Sapotalin. Die Fraktionen 3 und 4 lieferten kein einheitliches Pikrat. Das erhaltene Gemisch wurde daher zersetzt und das Kohlenwasserstoffgemisch einer erneuten Fraktionierung bei einem Drucke von 12 mm unterworfen. Die dem Sapotalin entsprechende Fraktion vom Sdp. 147—148° lieferte rasch ein reines Pikrat vom Smp. 129° bzw. ein Styphnat vom Smp. 157°.

a) 3,820 mg Substanz gaben 7,985 mg CO₂ und 1,46 mg H₂O.

Gef.: C 57,01 %; H 4,28 %.

Pikrat C₁₉H₁₇O₇N₃. Ber.: 57,13 %; 4,29 %.

b) 3,650 mg Substanz gaben 7,31 mg CO₂ und 1,39 mg H₂O.

Gef.: C 54,62 %; H 4,26 %.

Styphnat C₁₉H₁₈O₈N₃. Ber.: 54,92 %; 4,13 %.

Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$. Aus den Fraktionen 5 und 6 konnten 0,5 g eines festen Kohlenwasserstoffes gewonnen werden, der sich beim Umlösen aus Methylalkohol in Nadeln abschied. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 116° , sein dunkelrotes Pikrat bei 155° und sein orangefarbiges Styphnat bei $165,5^{\circ}$.

3,167 mg Substanz gaben 10,59 mg CO_2 und 2,40 mg H_2O .

Gef.: C 91,20 %; H 8,48 %.

Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$. Ber.: 91,30 %; 8,70 %.

1,661 mg Substanz gaben 3,545 mg CO_2 und 0,72 mg H_2O .

Gef.: C 58,21 %; H 4,85 %.

Pikrat $C_{20}H_{19}O_7N_3$. Ber.: 58,09 %; 4,63 %.

3,839 mg Substanz gaben 7,90 mg CO_2 und 1,55 mg H_2O .

Gef.: C 56,12 %; H 4,52 %.

Styphnat $C_{20}H_{19}O_8N_3$. Ber.: 55,93 %; 4,46 %.

Die Anteile der höchsten Fraktion wurden mit kaltem Petroläther behandelt, wobei die flüssigen Produkte in Lösung gingen, während ein weißer kristalliner Kohlenwasserstoff ungelöst blieb. Die Petrolätherlösung wurde eingedampft, der Kohlenwasserstoff in Äthylalkohol aufgenommen und als Pikrat gefällt. Das aus Alkohol umgelöste hellorange Derivat weist einen Schmelzpunkt von 203° auf und liefert beim Zersetzen einen festen Kohlenwasserstoff, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei $138,5^{\circ}$ schmilzt.

a) 3,250 mg Substanz gaben 10,96 mg CO_2 und 2,33 mg H_2O .

Gef.: C 91,97 %; H 8,02 %.

Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{28}$. Ber.: 92,00 %; 8,00 %.

b) 4,133 mg Substanz gaben 8,75 mg CO_2 und 1,54 mg H_2O .

Gef.: C 57,74 %; H 4,17 %.

Dipikrat $C_{39}H_{34}O_{14}N_6$. Ber.: 57,70 %; 4,24 %.

Das in Benzollösung gewonnene Styphnat wurde aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert, wonach es bei 226° schmolz; es gelang aber nicht, es völlig frei vom Kohlenwasserstoff zu erhalten (Fluoreszenzmikroskop!).

Gef.: C 56,14 %; H 4,09 %.

$C_{19}H_{17}O_8N_3$. Ber.: 54,92 %; 4,13 %.

Der durch Petroläther nicht gelöste Kohlenwasserstoff konnte aus Benzol, besser noch aus den höher siedenden Homologen umkristallisiert werden. Der Kohlenwasserstoff schmolz bei etwa 295—298°.

50 g Sumaresinolsäure wurden mit 75 g trockenem Selen 35 Stunden auf 310—330° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten durch Kochen mit Äther und nachheriger Extraktion mit Dioxan völlig in Lösung gebracht. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende dickflüssige, schwach grün fluoreszierende Öl wurde im Vakuum fraktioniert:

1. 90—160°/12 mm . . . 8,9 g . . . hellgelbes Öl.
2. 150—190°/0,3 mm . . . 3,0 g . . . rotes, dickes Öl.
3. 190—250°/0,3 mm . . . 5,8 g . . . braune, zähe Masse.
4. 250—320°/0,3 mm . . . 2,9 g . . . teilweise kristallinisch.

Das aus Fraktion 1 erhaltene Pikratgemisch wurde einmal aus Methanol umgelöst, mit verdünntem Ammoniak zerlegt und der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff in Pentan aufgenommen. Bei der Destillation über Natrium wurden folgende Fraktionen erhalten (12 mm):

- 1 a) 125—128° . . . 0,5 g . . . beim Kühlen erstarrend.
- 1 b) 128—135° . . . 1,6 g . . . beim Kühlen erstarrend.
- 1 c) 135—142° . . . 1,5 g . . . farbloses, dünnflüssiges Öl.
- 1 d) 142—160° . . . 0,6 g . . . teilweise in der Kälte erstarrend.

Aus Fraktion 1 a und 1 b ließ sich, wie schon früher beschrieben, das feste 2,7-Dimethylnaphtalin isolieren. Zur weiteren Charakterisierung wurde noch das Trinitrobenzolat hergestellt, das bei 151° bis 152° schmilzt. Die Mischprobe mit dem synthetischen Präparat ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Das aus Fraktion 1 c bereitete Trinitrobenzolat des Sapotalins schmolz bei 147—148°. Es zeigte, mit dem synthetischen Vergleichspräparat gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

Aus der Fraktion 1 d konnte durch Kühlen das schon beschriebene 1,2,5,6-Tetramethylnaphtalin erhalten werden.

Die eingedampften Mutterlaugen der nicht pikratbildenden Kohlenwasserstoffe aus Fraktion 1 wurden mit Pentan ausgezogen. Das

nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Kohlenwasserstoffgemisch wurde bei 730 mm über Natrium destilliert.

1e) 195—205° 0,8 g.

1f) 205—215° 1,8 g.

1g) 215—240° 1,5 g.

Fraktion 1e wurde in Methanol gelöst und tropfenweise mit einem geringen Überschuß Brom versetzt. Unter heftiger Reaktion trat Bromierung unter gleichzeitiger Abscheidung eines festen, in Nadeln kristallisierenden Bromides ein. Zur Reinigung wird das Bromid in heißem Chloroform gelöst, die Lösung mit heißem Alkohol versetzt und das Chloroform durch Abdampfen entfernt. Das in Alkohol schwerlösliche Bromid scheidet sich in langen Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umlösen wurde der konstante Schmelzpunkt von 203° bis 204° erreicht. Durch Mischprobe konnte das Bromid als Dibrom-1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol identifiziert werden.

Fraktion 1f reagierte nur noch schwach mit Brom. Aus dieser Fraktion ließ sich mit Trinitrobenzol schon 2,7-Dimethylnaphtalin abscheiden, in reichlicherem Maße noch aus Fraktion 1g.

Fraktion 2 wurde ein zweites Mal der Vakuumdestillation bei 0,5 mm unterworfen:

2a) 150—165° 1,1 g teilweise kristallin.

2b) 165—190° 1,7 g amorphe Masse.

Aus Fraktion 2a konnte durch Waschen mit kaltem Hexan und Umlösen aus demselben Lösungsmittel das bei 154° schmelzende Oxy-sapotalin isoliert werden. Die Mischprobe desselben, sowie die seines Methyläthers gaben mit Vergleichspräparaten, erhalten bei der Dehydrierung des Hederagenins, keine Schmelzpunktserniedrigung. Im ganzen konnten 120 mg Trimethylnaphtol isoliert werden. Die Mutterlaugen der Fraktion 2a wurden mit Claisenscher Lauge völlig von Oxy-sapotalin befreit. Der beim Eindampfen erhaltene neutrale Rückstand wurde mit Fraktion 2b vereinigt.

Beim Versetzen der benzolischen Lösung der Fraktion 2b mit Trinitrobenzol wurden nur Spuren eines bei 212—215° schmelzenden Trinitrobenzولاتes aufgefunden. Für die Analyse konnte infolge Substanzmangels kein Präparat hergestellt werden.

Fraktion 3 lieferte keine kristallisierenden Anteile, ebensowenig konnten beim Versetzen der benzolischen Lösung mit Trinitrobenzol

das Auftreten einer Additionsverbindung beobachtet werden. Fraktion 4 wurde in heißem Pyridin aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich feine Blättchen eines festen Kohlenwasserstoffes, die zur weiteren Reinigung aus Pyridin-Dioxan umgelöst wurden. Der Kohlenwasserstoff schmilzt nach 8—10 maligem Umkristallisieren bei 302—303°. Durch erneute Destillation der eingedampften Mutterlaugen und erneutes Kristallisieren wurde eine zweite Portion des Kohlenwasserstoffes isoliert.

Katalytische Dehydrierung mit Pd-Kohle.

30 g Sumaresinolsäure wurden mit 5 g 10%iger Palladiumkohle 35 Stunden auf 320—330° (Badtemperatur) erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in üblicher Weise extrahiert und fraktioniert.

- | | | |
|----|-----------------------------|--------|
| 1. | — 115° / 12 mm | 1,3 g. |
| 2. | 115—128° / 12 mm | 2,0 g. |
| 3. | 128—145° / 12 mm | 3,6 g. |
| 4. | 145—180° / 0,8 mm | 2,1 g. |
| 5. | 180—360° / 0,8 mm | 1,1 g. |

Fraktion 1 wurde bei 730 mm einer erneuten Destillation unterworfen. Die bei 195—205° siedende Fraktion lieferte bei der Bromierung in guter Ausbeute das Dibromid des 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzols. Das mehrmals aus Chloroform und Alkohol umgelöste Derivat schmilzt bei 202—203°.

Die Fraktionen 2 und 3 wurden einzeln durch Behandeln mit Pikrinsäure von nicht pikratbildenden Begleitstoffen befreit und die regenerierten Kohlenwasserstoffe über Natrium destilliert. Aus Fraktion 2 konnten durch Ausfrieren ca. 0,2 g 2, 7-Dimethylnaphtalin isoliert werden. Es wurde durch sein bei 151—152° schmelzendes Trinitrobenzolat charakterisiert.

In der Fraktion 3 konnte nur Sapotalin nachgewiesen werden. Auch durch fraktionierte Kristallisation des Pikrates gelang es nicht die Anwesenheit des 1, 2, 5, 6-Tetramethylnaphtalins sicherzustellen.

Fraktion 4 wurde in Äther gelöst und mit 2%iger Natronlauge ausgezogen. Beim Ansäuern zeigte sich jedoch, daß die Fraktion kein Oxy-sapotalin enthielt. Die eingedampfte Ätherlösung wurde auf die Anwesenheit von 1, 2, 5, 6-Tetramethylnaphtalin geprüft. Es konnte jedoch kein hochschmelzendes Pikrat isoliert werden.

Die letzten Anteile der Fraktion 5 zeigten geringe Ansätze zur Kristallisation. In üblicher Weise wurde der in der Fraktion erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{20}$ durch Umlösen aus Pyridin gereinigt. Durch wiederholtes Aufarbeiten der Mutterlaugen gelang es ca. 5 mg reinen Kohlenwasserstoff vom Smp. $300-301^{\circ}$ zu erhalten.

Die Dehydrierung der Oleanolsäure.

Mit Selen.

120 g Oleanolsäure wurden mit 150 g Selen 40 Stunden auf $330-350^{\circ}$ erhitzt. Der nach dem Erkalten zähflüssige Kolbeninhalt wurde ausgeschmolzen, der Rückstand mit heißem Dioxan extrahiert.

Bei der Vakuumdestillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	$-135^{\circ}/13$ mm	2,3 g.
2.	$135-146^{\circ}/13$ mm	4,6 g.
3.	$146-157^{\circ}/13$ mm	11,2 g.
4.	$157-167^{\circ}/13$ mm	10,1 g.
5.	$167-180^{\circ}/13$ mm	1,1 g.
6.	$165-190^{\circ}/0,5$ mm	3,1 g.
7.	$190-230^{\circ}/0,5$ mm	4,2 g.
8.	$230-265^{\circ}/0,5$ mm	8,3 g.
9.	$265-300^{\circ}/0,5$ mm	2,3 g.

Fraktion 1 wurde im Ladenburger Kolben weiter zerlegt.

1 a)	$75-100^{\circ}/12$ mm	0,4 g.
1 b)	$100-125^{\circ}/12$ mm	0,5 g.
1 c)	$125-132^{\circ}/12$ mm	1,2 g.

Fraktion 1 a wurde in wenig Methanol gelöst und zur Lösung tropfenweise Brom zugefügt. Schon während der Bromierung scheidet sich ein Bromid kristallin ab. Nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform-Alkohol schmilzt das in Nadeln kristallisierende Bromid bei $202-203^{\circ}$.

Die Substanz wurde durch mehrtägiges Aufbewahren im Vakuumexsikkator getrocknet.

3,510 mg Substanz gaben 5,285 mg CO_2 und 1,323 mg H_2O .

Gef.: C 41,06%; H 4,22%.

$C_{10}H_{12}Br_2$. Ber.: 41,11%; 4,13%.

Aus den Fraktionen 1b und 1c wurden mit Pikrinsäure nur Spuren von Pikraten erhalten.

In derselben Weise wie Fraktion 1 wurden auch Fraktion 2 und 3 weiter zerlegt. Aus keiner der so erhaltenen Fraktionen konnte durch Ausfrieren ein fester Kohlenwasserstoff erhalten werden. Die Fraktionen wurden deshalb vereinigt und mit Pikrinsäure als Pikrate abgeschieden. Nach einmaligem Umlösen aus Methanol wurde das Pikratgemisch mit Ammoniak zerlegt. Bei der nun folgenden Destillation des Kohlenwasserstoffgemisches über Natrium konnte das gut kristallisierende 2,7-Dimethylnaphtalin isoliert werden. Es schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 96—97°. Zum Vergleiche wurde die Mischprobe mit dem bei der Dehydrierung der Sumaresinolsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff durchgeführt. Eine Schmelzpunktserniedrigung wurde nicht konstatiert.

Aus den bis 155° siedenden Fraktionen konnte in keiner Weise ein kristallisierender Kohlenwasserstoff aufgefunden werden. Die fraktionierte Kristallisation der daraus gewonnenen Pikrate führte in den Endgliedern nur zu dem bei 128—129° schmelzenden Derivat des Sapotalins. Das reine Präparat wurde analysiert, ebenso das durch Zerlegung und Fällung mit Trinitrobenzol erhaltene Trinitrobenzolat. Beide Präparate wurden im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet.

Pikrat, Fp. 128—129°.

4,071 mg Substanz gaben 8,525 mg CO₂ und 1,54 mg H₂O.

Gef.: C 57,11%; H 4,23%.

C₁₉H₁₇O₇N₃. Ber.: 57,13%; 4,29%.

Trinitrobenzolat, Fp. 147—148°.

3,623 mg Substanz gaben 7,876 mg CO₂ und 1,427 mg H₂O.

Gef.: C 59,29%; H 4,41%.

C₁₉H₁₇O₇N₃. Ber.: 59,52%; 4,43%.

Fraktion 5 und 6 kristallisierten bei der Destillation zum Teil. Durch Umlösen aus Hexan wurde der kristallisierende Anteil gereinigt und als das schon mehrfach erhaltene Oxy-sapotalin identifiziert. — Zur weiteren Charakterisierung wurde der bei 89° schmelzende Methyläther des Naphtols sowie dessen dunkelrotes Trinitrobenzolat vom Schmelzpunkt 144—145° hergestellt.

Trimethylnaphtol.

3,208 mg Substanz gaben 9,861 mg CO₂ und 2,125 mg H₂O.

Gef.: C 83,83 %; H 7,41 %.
 C₁₃H₁₄O. Ber.: 83,8 %; 7,5 %.

Trimethylnaphtol-methyläther.

3,572 mg Substanz gaben 10,962 mg CO₂ und 8,04 mg H₂O.

Gef.: C 83,90 %; H 8,04 %.
 C₁₄H₁₆O. Ber.: 83,95 %; 8,05 %.

Trinitrobenzolat vom Trimethylnaphtol-methyläther.

3,429 mg Substanz gaben 7,273 mg CO₂ und 1,393 mg H₂O.

Gef.: C 57,84 %; H 4,55 %.
 C₂₀H₁₉O₇N₃. Ber.: 58,08 %; 4,64 %.

80 mg Oxy-sapotalin wurden im Wasserstoffstrome über eine auf 300° erhitzte 6 cm lange Schicht von Nickel-Bimsstein-Hydrierungskatalyt geleitet. Im gekühlten Rohrende gelangten 45 mg Sapotalin zur Ausscheidung, das sofort reine Additionsverbindungen lieferte. Es war also keine merkliche Kernhydrierung eingetreten. Die Mischschmelzpunkte des bei 129—130° schmelzenden Pikrates sowie des Trinitrobenzolates vom Smp. 147—148° mit synthetischen Präparaten gaben keine Depressionen.

Die letzten Mutterlaugen der Naphtolreinigung wurden in Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit 2%iger Natronlauge von den letzten Resten saurer Anteile befreit. Der verbleibende Kohlenwasserstoff wurde über Natrium destilliert, wobei das Destillat beim Erkalten einen geringen Anteil Kristalle ausschied. Durch Umlösen aus Methylalkohol gelang es ca. 0,1 g eines in fettig glänzenden Blättchen kristallisierenden Kohlenwasserstoffes zu isolieren, der bei 53—54° schmolz und durch Mischprobe mit dem bei der Dehydrierung des Betulins gefundenen Paraffinkohlenwasserstoff C₂₅H₅₂ identifiziert werden konnte.

Die hochsiedenden Fraktionen 7 und 8 erstarrten nach der Destillation zu einem gelben Harz. Der amorphe Körper, in Aceton heiß gelöst, schied beim Erkalten einen in langen Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff ab. Zur Reinigung wurde aus Aceton und Methylalkohol umgelöst. Der Schmelzpunkt stieg dabei von 160 auf 178°, ohne daß nach der 25. Kristallisation Schmelzpunktskonstanz erreicht wurde.

20. Kristallisation, Fp. 174°.

2,872 mg Substanz gaben 9,04 mg CO₂ und 3,44 mg H₂O.

Gef.: C 85,85 %; H 13,40 %.

25. Kristallisation, Fp. 178°.

3,372 mg Substanz gaben 10,722 mg CO₂ und 3,882 mg H₂O.

Gef.: C 86,70 %; H 12,89 %.

Die nach der Destillation kristallin erstarrte Masse der Fraktion 9 wurde in heißem Pyridin gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein fester Kohlenwasserstoff in Blättchen ab, die zur weiteren Reinigung aus Pyridin umgelöst werden. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 301—303°.

Zur Analyse wurde 6 Stunden bei 0,5 mm über siedendem Xylol getrocknet.

2,971 mg Substanz gaben 10,23 mg CO₂ und 1,64 mg H₂O.

Gef.: C 93,91 %; H 6,18 %.

C₂₅H₂₀. Ber.: 93,72 %; 6,28 %.

Dehydrierung mit Palladium.

40 g Oleanolsäure wurden mit 4 g 10%iger Palladiumkohle auf 310—330° erhitzt (Badtemperatur). Das entweichende Gas wurde über Wasser aufgefangen. Nach 30stündiger Versuchsdauer wurde abgebrochen. Eine Gasanalyse ergab als Verhältnis zwischen CO₂, Methan und Wasserstoff 0,6:4:10. Der zu tiefe Kohlendioxydfaktor ist durch die Wasserlöslichkeit des Gases erklärlich.

Die Vakuumdestillation der, wie oben beschrieben, durch Extraktion gewonnenen Dehydrierungsprodukte ergab folgende Fraktionen:

1. — 110° / 12 mm 3,2 g.
2. 110—135° / 12 mm 3,5 g.
3. 135—148° / 12 mm 3,0 g.
4. 150—165° / 12 mm 2,7 g.
5. 155—185° / 0,6 mm 1,0 g.
6. 185—250° / 0,6 mm 1,5 g.
7. 250—290° / 0,6 mm 2,1 g.

Fraktion 1 wurde durch Destillation bei gewöhnlichem Druck weiter zerlegt.

1a)	—180°/730 mm	0,3 g.
1b)	180—195°/730 mm	0,4 g.
1c)	195—205°/730 mm	1,0 g.
1d)	205—240°/730 mm	1,3 g.

Fraktion 1a lieferte bei der Bromierung nur wenig festes Bromid, während 1b und 1c gute Ausbeuten an kristallisiertem Bromderivat ergaben. Schmelzpunkt und Mischprobe des aus Alkohol-Chloroform umkristallisierten Dibrom-1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzols lagen bei 203—204°.

Fraktion 1d reagierte nur noch ganz schwach mit Brom, lieferte aber ein beständiges hellgelbes Trinitrobenzolat, während das aus derselben Fraktion bereitete Pikrat bei weiterem Umlösen wieder in seine Komponenten zerfiel. Nach mehrmaligem Umlösen schmolz das Trinitrobenzolat bei 138° und änderte seinen Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr.

Die Analysenwerte der 48 Stunden bei Zimmertemperatur getrockneten Substanz lagen zwischen denen für Di- und Tri-methylnaphtalin berechneten.

5,271 mg Substanz gaben 11,43 mg CO₂ und 1,97 mg H₂O.

6,486 mg Substanz gaben 13,93 mg CO₂ und 2,545 mg H₂O.

Gef.: C 59,14, 59,12 %; H 4,18, 4,43 %.

Fractionen 2, 3 und 4 wurden in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt. Die durch Verdunsten gewonnenen Pikrate zerlegte man nach einmaligem Umlösen und destillierte die Kohlenwasserstoffe über Natrium. Aus Fraktion 2 konnte durch Ausfrieren das feste 2,7-Dimethylnaphtalin vom Schmelzpunkt und Mischprobe 97° isoliert werden. Zur Sicherstellung wurde noch dessen bei 151—152° schmelzendes Trinitrobenzolat hergestellt.

Aus Fraktion 3 und 4 konnte das bei 148° schmelzende Sapotalintrinitrobenzolat erhalten werden. Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur 48 Stunden im Vakuumexsikkator getrocknet.

6,928 mg Substanz gaben 15,168 mg CO₂ und 2,81 mg H₂O.

Gef.: C 59,71 %; H 4,54 %.

C₁₉H₁₇O₆N₃. Ber.: 59,53 %; 4,47 %.

Fraktion 5 wurde in Ather aufgenommen und in derselben Weise auf die Anwesenheit von Oxy-sapotalin geprüft, wie es bei der Dehydrierung des Hederagenins mit Palladium beschrieben wird.

Es konnten etwa 10 mg Methyläther als Trinitrobenzolat abgetrennt werden. Die Identität mit dem Derivat des Methoxy-sapotalins konnte durch Mischprobe mit dem aus Oleanolsäure mit Selen gewonnenen Präparat sichergestellt werden.

Aus derselben Fraktion konnte nach der Entfernung des Oxy-sapotalins ein Pikrat isoliert werden. Die Analyse des bei Zimmertemperatur getrockneten Präparats vom Smp. 128—129° sowie die Mischprobe zeigten das Vorliegen von Sapotalin an.

4,071 mg Substanz gaben 8,525 mg CO₂ und 4,23 mg H₂O.

Gef.: C 57,11 %; H 4,23 %.

C₁₉H₁₇O₇N₃. Ber.: 57,13 %; 4,29 %.

Aus der Fraktion 6 konnten keine kristallisierenden Anteile gewonnen werden.

Fraktion 7, die bei der Destillation teilweise kristallinisch erstarrte, lieferte beim Umlösen aus Pyridin denselben hochschmelzenden Kohlenwasserstoff wie er bei der Dehydrierung der Oleanolsäure mit Selen schon in größerer Menge erhalten worden war. Es wurden etwa 15 mg reiner Kohlenwasserstoff vom Smp. 304—305° erhalten. Wie schon erwähnt, lassen sich durch wiederholtes Destillieren der eingedampften Mutterlaugen weitere Anteile des Kohlenwasserstoffs erhalten.

Zur Analyse wurde 4 Stunden bei 148° (0,5 mm) getrocknet.

3,089 mg Substanz gaben 10,61 mg CO₂ und 1,71 mg H₂O.

3,869 mg Substanz gaben 13,32 mg CO₂ und 2,14 mg H₂O.

Gef.: C 93,68, 93,89 %; H 6,20, 6,19 %.

C₂₅H₂₀. Ber.: 93,72 %; 6,28 %.

Die Dehydrierung des Hederagenins mit Palladium.

80 g Hederagenin erhitzte man mit 10 g 10%iger Palladiumkohle auf 310—320° (Badtemperatur). Das entweichende Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen. Die anfangs lebhaft entwickelte Gasentwicklung läßt nach ungefähr 30stündigem Erhitzen stark nach. Die

Dehydrierungsoperation wurde nach dem Abspalten von etwa 30 Litern Gas abgebrochen.

Der Kolbeninhalt wird zuerst mit Äther und dann mit heißem Dioxan extrahiert. Die Lösungen werden durch mehrmaliges Filtrieren von suspendierter Palladiumkohle befreit, da sonst die hochsiedenden Fraktionen infolge starken Schäumens nicht destilliert werden können.

Bei der Destillation des Kohlenwasserstoffgemisches im Vakuum wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	—95° / 12 mm	1,0 g.
2.	95—128° / 12 mm	6,6 g.
3.	128—136° / 12 mm	5,8 g.
4.	136—145° / 12 mm	5,9 g.
5.	145—151° / 12 mm	5,8 g.
6.	140—150° / 1 mm	3,0 g.
7.	150—170° / 1 mm	2,2 g.
8.	170—185° / 1 mm	3,1 g.
9.	185—220° / 1 mm	5,6 g.
10.	220—300° / 1 mm	4,0 g.

Fraktion 1 wurde durch Destillation bei gewöhnlichem Druck in drei Anteile aufgeteilt. Aus jeder Einzelfraktion konnte durch Versetzen mit Brom in geringem Überschuß dasselbe kristallisierte Bromid erhalten werden, das zur Reinigung aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umgelöst wurde. Das reine Präparat schmilzt bei 202—203°, ebenso die Mischprobe mit synthetischem 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol-dibromid.

Fraktion 2, die nur noch eine schwache Reaktion mit Brom zeigte, wurde mit Fraktion 3 und 4 vereinigt und mit derselben Gewichtsmenge Pikrinsäure in heißem Methylalkohol gelöst. Die nach dem Verdunsten abgeschiedenen Pikrate, einmal aus Methanol umgelöst, wurden mit Ammoniak zerlegt und das in Petroläther aufgenommene Kohlenwasserstoffgemisch bei 12 mm über Natrium destilliert.

2 a)	125—128° / 12 mm	4,1 g.
2 b)	128—135° / 12 mm	2,6 g.
2 c)	135—140° / 12 mm	4,4 g.
2 d)	140—145° / 12 mm	3,3 g.

Fraktion 2a erstarrte schon während der Destillation. Durch Umlösen aus Methylalkohol wird das reine 2,7-Dimethylnaphtalin

von Schmelzpunkt und Mischprobe 97° erhalten. Fraktion 2b schied bei längerem Stehen bei 0° noch eine geringe Menge des festen Dimethylnaphtalins ab.

Fraktion 2c und 2d lieferten mit Pikrinsäure das bei 128° schmelzende Pikrat des Sapotalins. Das aus derselben Fraktion hergestellte Trinitrobenzolat schmilzt bei $147-148^{\circ}$. Auch die Mischschmelzpunkte der beiden Präparate stimmten.

Aus den Fraktionen 5 und 6 konnten noch geringe Mengen Sapotalin-pikrat abgeschieden werden.

Fraktion 7 und 8 wurden einer zweiten Destillation unterworfen. Eine bei $160-170^{\circ}$ (0,6 mm) siedende Mittelfraktion zeigte geringe Neigung zur Kristallisation. Die ätherische Lösung dieser Fraktion wurde mit 10 ccm Claisenscher Lauge ausgezogen, der alkalische Auszug mit Dimethylsulfat behandelt und der ausgeschiedene Methyläther in Äther aufgenommen. Die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende amorphe Masse wurde in Methanol aufgenommen und daraus mit Trinitrobenzol die Additionsverbindung abgeschieden. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol wurden etwa 40 mg des bei $144-145^{\circ}$ schmelzenden Trinitrobenzولاتes des Methoxy-sapotalins erhalten. Mit dem analogen Körper, erhalten bei der Dehydrierung von Oleanolsäure mit Selen, wurde bei der Mischprobe keine Schmelzpunkterniedrigung beobachtet.

Aus Fraktion 9 konnten keine kristallisierten Produkte isoliert werden.

Fraktion 10 wurde in wenig heißem Pyridin gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein fester Kohlenwasserstoff ab, der erst auf der Nutsche mit heißem Alkohol gewaschen und dann zur weiteren Reinigung aus Pyridin-Dioxan umgelöst wurde. Der Kohlenwasserstoff kristallisiert in fettig glänzenden Blättchen und schmilzt bei $304-305^{\circ}$ k. Mit dem analogen Kohlenwasserstoff der Selendehydrierung (Fp. 306° bis 307° k) gemischt wurde keine Schmelzpunktsdepression beobachtet.

Getrocknet 4 Stunden, 0,5 mm, 148° .

3,379 mg Substanz gaben 11,62 mg CO_2 und 1,86 mg H_2O .

Gef.: C 93,79 %; H 6,16 %.
 $\text{C}_{25}\text{H}_{20}$. Ber.: 93,72 %; 6,28 %.

Literaturverzeichnis.

1. Arch. d. Pharm. **231**, 461 (1893).
2. Arch. d. Pharm. **252**, 342 (1914).
3. M. **39**, 219, 627 (1918).
4. M. **40**, 277 (1919).
5. Z. f. physiol. Chemie **202**, 214 (1931).
6. Diss. P. Pieth, E. T. H. 1932.
7. Helv. XV, 681, 1454 (1932).
8. Z. f. physiol. Chemie **199**, 75 (1931).
9. Z. f. physiol. Chemie **199**, 75; **202**, 229 (1931).
10. Helv. XV, 1294 (1932).
11. Z. f. physiol. Chemie **199**, 37 (1931).
12. Acta Phytochimica VIII, I, 10 (1934).
13. Acta Phytochimica VI, II, 184 (1932).
14. Acta Phytochimica VII, I, 5 (1933).
15. Helv. XV, 431, 1496; H. XVI, 314 (1932).
16. A. **471**, 35 (1929).
17. Helv. XV, 140 (1932).
18. R. **48**, 1018 (1929).
19. Helv. XV, 1496 (1932).
20. Helv. XV, 1496 (1932).
21. Helv. XV, 314 (1933).
22. Diss. R. Egli, E. T. H. (1933).

Curriculum vitae.

Ich, Hans Hösli von Glarus, wurde am 4. Oktober 1909 als Sohn des Kaufmanns Caspar Hösli und der Anna Hösli geb. Strübi in Glarus geboren. Die Primarschulen besuchte ich in Glarus, ebenso die vier ersten Gymnasialklassen und erwarb im Jahre 1928 die Matura am Realgymnasium in Zürich. Im selben Jahre trat ich in die vierte Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ein und erlangte 1932 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. In der Folgezeit entstand unter der Leitung von Herrn Professor Dr. L. Ruzicka die vorliegende Arbeit. Gleichzeitig hatte ich Gelegenheit, mich während drei Semestern unter der Führung von Herrn Dr. Furter als Mikro-Analytiker auszubilden. In den folgenden Semestern versah ich den Posten eines Assistenten für organische Chemie im Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule.