

In den beiden ersten Fällen waren die salzsauren Filtrate orange-gelb gefärbt und enthielten große Mengen von Isatin bzw. Bromisatin (vergl. Schema A S. 365-4/5 Dehydroindigo-Spaltung). Bei der Tetrachlorverbindung dagegen war das Filtrat nur schwach gelblich gefärbt (Spuren von Dichlorisatin), beim Tetrabromderivat farblos. Es enthielt im letzteren Falle die von Schema B (Indigo-Spaltung) verlangte Menge Schwefelsäure. Seine Fällung mit Bariumchlorid ergab 0.5132 g  $\text{BaSO}_4$  entsprechend 0.216 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ber. 0.216 g).

Der aus den Tetrahalogenbisulfiten abgespaltene Tetrabrom- bzw. Tetrachlorindigo war ohne weiteres analysenrein.

0.2983 g Sbst.: 0.3651 g  $\text{CO}_2$ , 0.0314 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2819 g Sbst.: 0.4909 g  $\text{CO}_2$ , 0.0456 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 33.22, H 1.05.

Gef. » 33.38, » 1.18.

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 48.01, H 1.51.

Gef. » 48.30, » 1.71.

### 537. Riko Majima: Über den Hauptbestandteil des Japanlacks. (II. Mitteilung: Die Oxydation des Urushiol-dimethyläthers mit Ozon. (I).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Nach meinen bisherigen Beobachtungen<sup>1)</sup> scheint das Urushiol, der Hauptbestandteil des Japanlacks, die Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  und die Konstitution eines zweiwertigen Phenols mit einer ungesättigten aliphatischen Seitenkette — etwa  $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{25}$  — zu besitzen. Diese Ansicht ist durch die Reaktionen des Urushiols selbst, sowie durch die reichliche Bildung von Brenzcatechin und aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei der trocknen Destillation und von Korksäure bei der Oxydation des rohen Urushiols mit Salpetersäure gestützt. Für die weitere Forschung ist vor allem der systematische Abbau dieser Substanz durchaus notwendig, und dazu glaubte ich, daß die Ozon-Methode von Harries am geeignetsten sein würde. Der kurzen Zeit wegen, die mir zur Verfügung stand, und der komplizierten Natur der Substanz halber, ist die Untersuchung in dieser Richtung leider noch nicht ganz abgerundet, aber dank dieser Methode

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4390 [1907]; **42**, 1418 [1909]; Journ. of the College of Science, Tokio, Vol. **25**, Art. 6.

wurde doch schon in den wesentlichen Punkten die vermutete Konstitution bestätigt und die Lage der Doppelbindungen in der Seitenkette teilweise festgestellt. Da ich aus äußeren Gründen diese Untersuchung augenblicklich unterbrechen muß, erlaube ich mir, die bisher erhaltenen Resultate hier kurz mitzuteilen.

Um die Phenolgruppe des Urushiols gegen Oxydation zu schützen, habe ich dessen Dimethyläther untersucht. Mit dem gewöhnlich im hiesigen Laboratorium gebrauchten hochprozentigen Ozon (14—18 %) behandelt<sup>1)</sup>, gab das Dimethylurushiol ein stark explosives Tetraozonid. Wenn die Seitenkette aber wirklich die Zusammensetzung  $C_{14}H_{25}$  besitzt und aus einer offenen aliphatischen Gruppe besteht, müßte sie zwei Doppelbindungen enthalten und folglich nur zwei Moleküle Ozon aufnehmen. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß ein Teil des Ozons des Tetraozonids in den aromatischen Kern des Dimethylurushiols eingetreten ist. Zum Vergleich wurde Methyl-eugenol unter denselben Bedingungen ozonisiert. Dabei entstand ein sehr explosives Triozonid. Da Methyleugenol bekanntlich nur eine Doppelbindung in der Allylgruppe enthält, müssen die übrigen zwei Moleküle des Ozons an den aromatischen Kern addiert sein. Wenn man aber diese Substanz mit verdünnterem Ozon (ca. 6-proz.) behandelt, wurde es nur in der Seitenkette angegriffen und liefert ein Monozonid. So benutzte ich für die Oxydation des Dimethylurushiols auch ca. 6-proz. Ozon. Dabei entstanden je nach der Länge der Ozonisationszeit entweder hauptsächlich Di- oder Triozonid. Wenn sich in diesem Triozonid alle drei Ozonmoleküle in der Seitenkette befinden, so muß die letztere die Zusammensetzung  $-C_{14}H_{23}$  und Urushiol selbst die Molekularformel  $C_{20}H_{29}O_2$  besitzen. Um diesen Punkt zu entscheiden, wurden diese beiden Arten der Ozonide dargestellt und deren Spaltungsprodukte untersucht.

Beim Spalten des Dimethylurushiol-diozonids mit heißem Wasser konnte ich aus den Spaltungsprodukten bisher Acetaldehyd, Kohlensäure, Önanthol und eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{22}O_3$ , die zwei Methoxylgruppen enthält, isolieren. Aus dem daneben gebildeten, in Natriumcarbonat löslichen Harz, das in Wasser unlöslich und nicht flüchtig ist, läßt sich nur ein wenig Azelainsäure isolieren. Außerdem ist ganz wenig Oxalsäure in

<sup>1)</sup> Dimethylurushiol läßt mit Brom den Endpunkt der Ozonisation nicht leicht erkennen. Die schon lange genug ozonisierte Flüssigkeit entfärbt noch immer langsam Brom. Da ich kein anderes geeignetes Merkmal für diesen Punkt finden konnte, wurde die Ozonisation willkürlich unterbrochen, wenn die Zeit hinreichend lang erschien. In dieser Hinsicht verhält sich Methyl-eugenol auch ganz ähnlich.

der wäßrigen Lösung enthalten. Durch die gleichzeitige Bildung von Kohlensäure und Acetaldehyd erhebt sich die Frage, ob diese Körper die primären Spaltungsprodukte darstellen oder aus dem zuerst gebildeten Malonsäurehalbaldehyd sekundär entstanden seien. So wurde das Diozonid erst mit kaltem Wasser zersetzt, und durch Untersuchung der wäßrigen Lösung das Vorkommen von Acetaldehyd und Malonsäurehalbaldehyd als primäre Spaltstücke wahrscheinlich gemacht<sup>1)</sup>.

Aus dem Dimethylurushiol-triozonid wurden ganz dieselben Spaltungsprodukte wie aus dem Diozonid erhalten. Die Bildung der Substanz  $C_{13}H_{22}O_2$  ist auch hierbei sehr wahrscheinlich, aber ihre Isolierung noch nicht ausgeführt. Der wesentliche Unterschied bei Spaltung des Triozonids und der des Diozonids liegt darin, daß hier die Ausbeute an Azelainsäure und Oxalsäure sich stark vermehrt. Die Bildung von Azelainsäure erweckt den Verdacht, daß im ursprünglichen Material irgend ein Fettöl oder eine Wachsart beigemischt sein könnte. Aber beim Kochen des Dimethylurushiols mit alkoholischem Kali entsteht keine in Wasser unlösliche Fettsäure. Auf die Frage, ob die Oxalsäure als ein Spaltstück der Seitenkette oder des aromatischen Restes entstanden sei, kann man vorläufig noch keine bestimmte Antwort geben. In dem ersteren Falle müßte die Seitenkette eine konjugierte Doppelbindung enthalten. Es scheint aber die Annahme berechtigt zu sein, daß die Azelainsäure und Oxalsäure liefernden Atomkomplexe zueinander in näherer Beziehung stehen.

Eine Entscheidung zwischen der Zusammensetzung  $C_{14}H_{23}$  und  $C_{14}H_{25}$  für die Seitenkette ist also zurzeit noch nicht mit Sicherheit zu treffen. Indessen erhält die Annahme, daß sie aus einer aliphatischen, ungesättigten Atomgruppe entsteht, eine weitere Stütze, denn es müssen die folgenden Atomkomplexe  $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$ ;  $:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$ ; ferner sehr wahrscheinlich  $:CH.CH_2.CH_2$  und  $CH_2.CH_2$  darin vorhanden sein<sup>2)</sup>. Da es aber unmöglich ist, diese Gruppierungen sämtlich in den Rahmen von  $C_{14}H_{23}$  oder  $C_{14}H_{25}$  einzufügen, so liegt der Gedanke nahe, daß das Dimethylurushiol noch keine einheitliche Verbindung ist,

<sup>1)</sup> Vergl. E. Erdmann, Bedford, Ruspe. diese Berichte 42, 1334 [1909].

<sup>2)</sup> Man könnte bisher zwei Formeln für das Dimethylurushiol aufstellen:



und  $(CH_2O)_2 C_6 H_9 . CH = CH . (CH_2)_7 . CH = CH . CH = CH . CH_2$ ,  
die auf die empirische Formel und die Spaltungsprodukte Rücksicht nehmen. Das Önanthol und die Önanthsäure können hierbei aber noch nicht in Betracht gezogen werden; es ist daher wohl auch ein dritter Körper vorhanden, der die Bildung dieser Produkte veranlaßt.

sondern aus wenigstens zwei nahe verwandten Körpern mit isomeren Seitenketten besteht, ähnlich wie sich Eugenol zu Isoeugenol und Safrol zu Isosafrol verhält. Ob das Urushiol selbst auch ein solches Gemisch darstellt, oder ob es erst bei der Methylierung durch den Einfluß des Natriumäthylats teilweise isomerisiert worden ist, bildet eine wichtige Frage, die vielleicht durch die Erforschung des Ozonids des Diacetylurushiols beantwortet werden könnte. Über die Stellung der Seitenkette im aromatischen Kern wird das nähere Studium des Körpers  $C_{15}H_{22}O_3$  die Aufklärung liefern. In dieser Hinsicht könnte aber auch die Oxydation des Acetylurushiols günstigere Resultate ergeben.

Hrn. Prof. Harries, der mich bei dieser Untersuchung mit freundlichen Ratschlägen in liebenswürdiger Weise unterstützt hat, gestatte ich mir, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Diese Arbeit wird in meiner Heimat, wo man das Material rein und frisch erhalten kann, noch weiter fortgesetzt.

#### Experimenteller Teil.

Zur Methylierung des rohen Urushiols wurde diesmal Dimethylsulfat statt Methyljodid mit besserem Erfolg gebraucht. Zu allen folgenden Experimenten wurde der reine, destillierte Dimethyläther benutzt.

#### Tetraozonid des Urushiol-dimethyläthers.

5.3 g Dimethylurushiol wurden in Chloroform gelöst und unter guter Kühlung mit Eis und Schnee mit ca. 15 % Ozon ozonisiert. Nach ca. 10-stündiger Ozonisation entfärbte die Lösung noch innerhalb  $\frac{1}{2}$ —1 Minuten Brom. Das Chloroform wurde dann im Vakuum verdampft, der Rückstand in Äther gelöst und mit Hexan gefällt. Ausbeute ca. 7 g. Das Ozonid stellte eine leicht gelblich gefärbte, halbfeste Masse dar und explodierte in der Flamme sehr heftig. Bei der Analyse zeigte es die Zusammensetzung des Tetraozonids.

0.1414 g Sbst.: 0.2617 g  $CO_2$ , 0.0882 g  $H_2O$ . — 0.1566 g Sbst.: 0.2833 g  $CO_2$ , 0.0934 g  $H_2O$

$C_{22}H_{34}O_2 \cdot O_{12}$ . Ber. C 50.57, H 6.51.

Gef. » 50.47, 49.39, » 6.97, 6.67.

Da das Ozonid beim Erwärmen auf Wasser schon bei ca. 60° heftig explodierte, wurde es durch Kochen in Eisessiglösung gespalten. Die Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt und destilliert, das Destillat und der Rückstand dann, wie unten beim Diozonid des Dimethylurushiols beschrieben ist, weiter behandelt. Das Vorkommen von Acetaldehyd, Oxalsäure, Önanthol und Azelainsäure unter den Spaltungsprodukten ließ sich in qualitativer Weise erkennen.

## Ozonide des Methyl-eugenols.

5.6 g Methyl-eugenol wurden in derselben Weise, wie oben, mit ca. 15-proz. Ozon 10 Stunden ozonisiert. Ausbeute an Ozonid ca. 7.2 g. Es besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie das Dimethylurushioltetraozonid, und nach der Analyse enthält es 3 Moleküle Ozon.

0.1628 g Sbst.: 0.2428 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>.O<sub>9</sub>. Ber. C 40.99, H 4.35.

Gef. » 40.67, » 4.63.

6.5 g Methyl-eugenol wurde dann in derselben Weise mit ca. 6-proz. Ozon 10 Stunden ozonisiert. Dieses Ozonid ist ein dicker Sirup, der in der Flamme nur ziemlich stark verpuffte. Nach der Analyse enthält es ein Molekül Ozon.

0.1313 g Sbst.: 0.2794 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>.O<sub>3</sub>. Ber. C 58.41, H 6.19.

Gef. » 58.02, » 6.69.

## Diozonid des Urushiol-dimethyläthers.

5 g Methylurushiol wurden in Chloroformlösung unter guter Kühlung mit ca. 6-proz. Ozon 6 Stdn. ozonisiert. In gewöhnlicher Weise gereinigt, bekam man 2.6 g Ozonid, welches dünnflüssiger ist und viel weniger stark explodiert als das Tetraozonid. Wenn man aber noch länger ozonisierte, vermehrte sich die Ausbeute erheblich, z. B. lieferten 15 g Dimethylurushiol nach ca. 34-stdg. Ozonisation ca. 15 g Ozonid. Bei der Verbrennung zeigten beide Ozonide fast dieselbe, dem Diozonid nahekommende Zusammensetzung.

0.1089 g Sbst. (Probe aus erster Ozonisation): 0.2378 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1424 g Sbst. (Probe aus zweiter Ozonisation): 0.3131 g CO<sub>2</sub>, 0.0979 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>.O<sub>9</sub>. Ber. C 61.97, H 7.98.

Gef. » 59.55, 59.40, » 7.94, 7.69.

Da die Spaltung eines Teiles davon mit Wasser Acetaldehyd und Kohlensäure lieferte, wurde der andere Teil (14 g) in ein wenig Äther gelöst und mit kaltem Wasser ca. 120 Stdn. geschüttelt. Das Gefäß öffnete sich ohne Druck. Die nochmal mit Äther ausgezogene wäßrige Lösung zeigte mit Eisenchlorid rote Färbung, die Pyrrolprobe mit Ammoniak und Essigsäure war negativ. Die Lösung wurde dann unter 15 mm Druck auf dem Wasserbade destilliert, wobei die Temperatur des Bades zuletzt kurze Zeit bis 28° stieg. In der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensierte sich Äther zusammen mit Acetaldehyd, der als Nitrophenylhydrazon 0.6 g wog. Die eine Hälfte der wäßrigen Lösung wurde dann unter Rückfluß

allmählich zum Sieden erhitzt. In der Vorlage befand sich  $\frac{1}{10}$ -n. Barytlösung, und durch den ganzen Apparat wurde gereinigter Wasserstoff geleitet. In der Barytlösung schied sich ein weißer Niederschlag aus, und Titrieren zeigte die Bildung von 0.031 g Kohlensäure, also im ganzen 0.062 g. Die andere Hälfte wurde mit absteigendem Kühler destilliert, in der mit Eis gekühlten, Wasser enthaltenden Vorlage kondensierte sich ein stark nach Acetaldehyd riechendes Destillat, aus dem sich 0.25 g Nitrophenylhydrazon bildete, also im ganzen 0.5 g Nitrophenylhydrazon. Beide vor und nach dem Kochen der Lösung erhaltenen Nitrophenylhydrazone zeigten sich nach näherer Untersuchung als Acetaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon.

Ogleich diese Prüfung nur eine indirekte ist, erscheint es sehr wahrscheinlich, daß hier Malonsäurehalbaldehyd primär gebildet worden ist. Da nach den Beobachtungen von Wohl <sup>1)</sup> und Langheld <sup>2)</sup> der letztere Körper bei niedriger Temperatur nicht zersetzlich ist, ist außerdem noch primär gebildeter Acetaldehyd vorhanden. Zur endgültigen Entscheidung bedarf es noch weiterer eingehenderer Forschung. Die beiden wäßrigen Rückstände färbten Eisenchloridlösung nur noch ganz schwach rötlich, reduzierten dagegen Fehlingsche Lösung und hinterließen beim Abdampfen ca. 0.4 g teilweise verharzten Rückstand.

Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther sorgfältig auf dem Wasserbad abdestilliert; das Destillat enthielt nur ganz wenig von aldehydischer Substanz. Beim Erhitzen des Rückstandes im Vakuum bis 60° ging eine Spur von einem nach Önanthol riechenden Öl über. Der Rückstand wog ca. 12 g, hatte stechenden Ozonidgeruch, brannte leicht an der Flamme und besteht offenbar hauptsächlich aus unzersetztem Ozonid, gemischt mit der geringen Menge der in Wasser unlöslichen, unflüchtigen Spaltungsprodukte. Ob hier ein gegen kaltes Wasser beständigeres Ozonid vorliegt, ist noch eine offene Frage. Zur Zeit mußte ich mich damit begnügen, dies Ozonid sofort mit warmem Wasser vollständig zu spalten.

Zu dem Zweck wurde dieser Rückstand dann mit Wasser versetzt und unter Rückfluß ca. 5 Stdn. gekocht. In einer mit dem Kühler verbundenen, mit kaltem Wasser gefüllten Vorlage wurden wieder entweichender Acetaldehyd und Kohlensäure aufgefangen. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf behandelt. Der letzte Anteil ging

<sup>1)</sup> Wohl, Emmerich, diese Berichte **33**, 2763 [1900].

<sup>2)</sup> Nach seiner Privatmitteilung.

sehr langsam über, auch die Benutzung von überhitztem Dampf bot keinen Vorteil.

Das Destillat und der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurden beide mit Äther ausgezogen; so entstehen 1. die ätherische Lösung des Destillats, 2. die wäßrige Lösung des Destillats, 3. die ätherische Lösung des Rückstandes, 4. die wäßrige Lösung des Rückstandes. Alle vier Teile zeigten aldehydischen Charakter, aber keine davon lieferte die Pyrrolprobe.

1. Die ätherische Lösung des Destillats wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade erhitzt. Weil hierbei nichts überging, wurde unter 15 mm Vakuum fraktioniert und folgende drei Fraktionen erhalten: 0.3 g unterhalb 60°, 0.3 g zwischen 100—120°, 0.6 g zwischen 200—220°. Es blieb kein Rückstand im Kolben. Der abdestillierte Äther enthielt ganz wenig von aldehydischer Substanz.

Die erste Fraktion hat den angenehmen Geruch des Önanthols (Sdp. 155°). Da ihre Menge allein zur weiteren Untersuchung nicht genügte, wurde sie mit dem entsprechenden Anteil der Spaltungsprodukte des Triozonids vereinigt und in gewöhnlicher Weise in das Semicarbazon verwandelt. Dasselbe schmolz bei 106—107°<sup>1)</sup>. Beim Mischen mit dem besonders dargestellten Önantholsemicarbazon änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

0.0836 g Sbst.: 17.7 ccm N (19°, 754 mm).

$C_8H_{17}ON_3$ . Ber. N 24.56. Gef. N 24.49.

Die zweite Fraktion war eine Säure und besteht wahrscheinlich aus Heptansäure (Sdp. 223°).

Die dritte Fraktion erwies sich identisch mit der aus der 3. ätherischen Lösung des Rückstandes erhaltenen neutralen Substanz.

2. Die wäßrige Lösung des Destillats wurde mit dem Inhalt der bei der heißen Zersetzung des Ozonids gebrauchten Vorlage vereinigt und mit einer Lösung von salzsaurem Nitrophenylhydrazin versetzt. Das gebildete Hydrazon wog 1.2 g und schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 128—129°. Beim Mischen mit reinem Acetaldehyd-nitrophenylhydrazon ändert sich sein Schmelzpunkt nicht.

0.1134 g Sbst.: 23.4 ccm N (20°, 746 mm).

$C_8H_9O_2N_3$ . Ber. N 23.48. Gef. N 23.60.

3. Die ätherische Lösung des Rückstandes war braun gefärbt. Sie wurde zunächst mit Natriumbicarbonatlösung zur Ent-

<sup>1)</sup> Semmler, diese Berichte **42**, 1142 [1909].

fernung der Säuren geschüttelt, darauf mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Versuch gemacht, den Rückstand im Vakuum zu destillieren. Da derselbe aber stark schäumte, wurde er wieder in Äther gelöst und mit Natriumcarbonatlösung ausgezogen. Dann ging die braune Färbung vollständig in die Carbonatlösung hinein, und die ätherische Lösung besaß nur noch eine gelbliche Färbung. Trotzdem enthielt die Lösung 3.2 g einer dicken Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck ruhig destillierte. Die Hauptfraktion destillierte zwischen 209—215° und wog 1.9 g. Die ätherische Lösung dieses Öles entfärbte in 10—20 Sekunden Brom, rötete in alkoholischer Lösung fuchsinschweflige Säure, reduzierte Silber-Ammoniak-Lösung, aber nicht die Fehlingsche Lösung. Die Versuche, ein Phenylhydrazon, Nitrophenylhydrazon und Semicarbazon dieses Körpers darzustellen, hatten bisher keinen Erfolg. Nach Verbrennung und Molekulargewichts-Bestimmung scheint er die Molekularformel  $C_{15}H_{22}O_3$  zu besitzen.

0.1170 g Sbst.: 0.3080 g  $CO_2$ , 0.0930 g  $H_2O$ . — 0.1066 g Sbst.: 0.2803 g  $CO_2$ , 0.0879 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{22}O_3$ . Ber. C 71.94, H 8.86.  
Gef. » 71.80, 71.70, » 8.87, 9.22.

Molekulargewichts-Bestimmung in Acetonlösung (nach ebullioskopischer Methode):

Ber. 250. Gef. 226, 238.

Die Substanz hat zwei Methoxylgruppen (bestimmt nach Zeisel):

0.1245 g Sbst.: 0.1921 g AgJ.

$(CH_3O)_2C_6H_3.C_7H_{13}O$ . Ber.  $CH_3$  12.29 Gef.  $CH_3$  12.24.

Also scheint in diesem Körper der aromatische Kern des Ausgangsmaterials enthalten zu sein. Mag er direktes Zersetzungsprodukt oder ein durch Kondensation der kleineren Spaltstücke sekundär gebildeter Körper sein, so würde doch seine weitere Untersuchung den Schlüssel zur Aufklärung der Natur der phenolischen Gruppe in dem Urushiol selbst ergeben.

Der in Natriumbicarbonat und -carbonat lösliche Anteil, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgezogen, wog 4.3 g. Er besaß aldehydische Reaktion und bildete eine in Wasser unlösliche, braune, zähe Masse, woraus man durch Kochen mit heißem Wasser ca. 0.1 g Azelainsäure ausziehen konnte.

4. Die wäßrige Lösung des Rückstandes reduziert Fehlingsche Lösung und hinterläßt beim Abdampfen unter Vakuum eine harzige, teilweise in Wasser lösliche Substanz (1.1 g), aus der nach langem Stehen ganz wenig Oxalsäure (ca. 0.05 g) auskrystallisierte.

Triozonid des Urushiol-dimethyläthers.

5 g Dimethylurushiol wurden in gewöhnlicher Weise mit ca. 6-proz. Ozon ca. 16 Stdn. ozonisiert und ca. 5.8 g eines leicht gelblich gefärbten, in der Flamme ziemlich heftig explodierenden Ozonids erhalten. Die Analyse ergab dem Triozonid nahekommende Zahlen.

0.1551 g Sbst.: 0.3093 g CO<sub>2</sub>, 0.1003 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>.O<sub>9</sub>. Ber. C 55.69, H 7.17.

Gef. » 54.39, » 7.24.

5 g Ozonid wurden mit 40 ccm Wasser über Nacht stehen gelassen und dann allmählich erwärmt; die weitere Behandlung der Spaltstücke fand statt genau wie beim Diozonid beschrieben. Die Ausbeute an Azelainsäure (ca. 0.5 g) und Oxalsäure (ca. 0.2 g) vermehrte sich stark, aber sonst war fast keine Änderung zu bemerken.

Zur Darstellung des Triozonids wurde auch folgendes Verfahren versucht. Je 5 g Dimethylurushiol wurden in Eisessig gelöst und mit einer kleinen U-Röhre, die mit Natronlauge benetzte Glasperlen enthielt, verbunden. Durch die Gewichtszunahme des gesamten Apparates wurde dann der Gang der Ozonisation verfolgt. In solcher Weise wurden im ganzen 15 g Dimethylurushiol verarbeitet und sofort durch Erwärmen in Eisessig gespalten. Dabei war die Ausbeute an Önanthol ein wenig besser (0.6 g), an Azelainsäure viel schlechter, an Acetaldehyd (als Nitrophenylhydrazon 2.4 g) und Oxalsäure (0.6 g) unverändert.

Aus Wasser umkrystallisiert, schmolz die Azelainsäure bei 101—103°, war also noch ein wenig unrein; mit reiner Azelainsäure vermischt, änderte sich aber der Schmelzpunkt nicht.

0.0998 g Sbst.: 0.2105 g CO<sub>2</sub>, 0.0795 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.41, H 8.57.

Gef. » 57.53, » 8.91.

Die Oxalsäure schmolz bei 99—100° und gab das bekannte, bei 181° schmelzende Phenylhydrazinsalz.

0.1540 g Sbst., mit  $\frac{1}{8}$ -n. Barytlösung titriert.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 21.72 ccm. Gef. 21.30 ccm.

Da die Tatsache erst später beobachtet wurde, daß der die Substanz C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Anteil, nach dem Ausziehen mit Natriumcarbonat, sich ruhig destillieren läßt, konnte ich diese Methode nicht mehr auf die Spaltstücke des Triozonids anwenden. Der nur mit Natriumbicarbonat ausgezogene entsprechende Anteil besaß auch Methoxylgruppen (Prozentsatz der Methylgruppe 9.24). Er wurde teils mit Kaliumpermanganat oxydiert und teils mit Kali geschmolzen. Nur bei dem zweiten Verfahren entstanden ein wenig Krystalle, die die Reaktionen der Protocatechusäure besaßen.

Die bisher erhaltenen quantitativen Resultate sind also folgende:

Spaltstücke	Diozonid (14 g, mit Wasser gespalten)	Triozonid	
		5 g, mit Wasser gespalten	Ozonid aus 15 g Äther, mit Eisessig gespalten
lensäure . . . . .	gefunden	gefunden	—
taldehyd, umgerechnet aus em Nitrophenylhydrazon .	0.57 g	0.17 g	0.59 g
nthol . . . . .	0.3 »	gefunden	0.6 »
tausäure? . . . . .	0.3 »	—	0.2 »
$\text{CaHCO}_3$ lösliche unflücht- tliche Substanz	4.3 g, daraus 0.1 g Azelainsäure <sup>1)</sup>	0.9 g, daraus 0.5 g Azelainsäure	2.7 g, daraus 0.2 g Azelainsäure
$\text{NaHCO}_3$ unlösliche un- flüchtige Substanz	3.2 g, daraus 1.9 g $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ <sup>1)</sup>	2.3 g	9.2 g
Wasser lösliche unflücht- tliche Substanz	1.6 g, daraus 0.05 g Oxalsäure	0.7 g, daraus 0.2 g Oxalsäure	1.8 g, daraus 0.6 g Oxalsäure
l . . . . .	10.27 g (Verlust 3—4 g)	4.07 g (Verlust ca. 1 g)	15.09 g (Verlust 5—6 g)

#### Versuch, das Dimethyl-urushiol zu verseifen.

5 g Dimethylurushiol wurden in einer alkoholischen Kalilauge (aus 5 g Kali, 5 g Wasser und 50 ccm absolutem Alkohol bereitet) hinzugefügt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht). Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, die wäßrige Lösung mit Äther ausgezogen und zu der wäßrigen Lösung Salzsäure zugesetzt. Die Lösung blieb ganz klar, roch aber schwach nach niedrigeren Fettsäuren. Die ätherische Lösung zeigte keine Reaktion des Urushiols.

#### Diacetyl-urushiol.

3 g destillierte Urushinsäure wurden in 20 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gelöst und nach dreistündigem Erhitzen der Überschuß des Anhydrids abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein wenig gelblich gefärbte, dicke Flüssigkeit, die in Alkohol, Äther und Benzol löslich und durch alkoholische Kalilauge leicht verseifbar war. Die Analysendaten für die nur durch Waschen gereinigte Substanz sind recht zufriedenstellend.

0.1454 g Sbst.: 0.3920 g  $\text{CO}_2$ , 0.1140 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4$ . Ber. C 74.56, H 8.87.

Gef. » 73.52, » 8.77.

<sup>1)</sup> In diesem Falle wurde zum Trennen der beiden Teile von einander  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  benutzt.