

schüttelt, und der nach Verdampfen des Äthers zurückbleibende, braungelbe Rückstand mit Wasserdampf destilliert; es ging eine geringe Menge eines hellgelben Öles über, das nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrte und nach dem Filtrieren und Abpressen auf Ton roh bei 45° schmolz.

Im Kolben blieben ein braunes Harz und eine gelbbraune, flockige Ausscheidung zurück, die nach dem Filtrieren und Abpressen auf Ton in Benzol gelöst wurde. Beim Einengen der benzolischen Lösung schied sich ein braunes Krystallpulver in einer Menge von 0.5 g ab, das nach weiterem Umlösen aus Benzol bei 186° unt. Zers. schmolz. Die Analyse des Körpers, der in Benzol und Alkohol ziemlich leicht, in Äther schwerer löslich ist, ergab folgende, auf ein alkyliertes Naphthochinon  $C_{14}H_{14}O_2$  stimmende Werte:

0.0648 g Sbst.: 0.1867 g  $CO_2$ , 0.0384 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}O_2$ . Ber. C 78.50, H 6.54. Gef. C 78.57, H 6.58.

### 155. M. Kerschbaum: Über Lactone mit großen Ringen — die Träger des vegetabilischen Moschus-Duftes.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Firma Haarmann & Reimer zu Holzminden.]

(Eingegangen am 25. Februar 1927.)

Die Untersuchung des Moschuskörner-Öles hatte zunächst zur Isolierung des Farnesols<sup>1)</sup> geführt. Zugleich wurde festgestellt, daß dieser aliphatische Sesquiterpenalkohol mit dem moschus-artigen Duft der Droge nichts zu tun hat. Im weiteren Verlauf der Untersuchung ist es nun gelungen, den Träger des Moschus-Duftes zu erfassen und ihn als ein Lacton mit 17 Ringgliedern zu charakterisieren. Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, daß auch im Angelica-Öl Lactone mit großen Ringen vorhanden sind, die den moschus-artigen Duft der höheren Fraktionen dieses Öles bedingen. Diese Beobachtung großer heterocyclischer Ringsysteme in vegetabilischen Drogen ist insofern von besonderem Interesse, als durch die schönen Untersuchungen Ruzickas und seiner Mitarbeiter<sup>2)</sup> ähnliche Ringe jedoch carbocyclischer Natur festgestellt wurden. Es hat somit das von diesem Forscher mit der Konstitutions-Aufklärung des Zibetons erschlossene Gebiet der großen Ringsysteme eine wesentliche Erweiterung erfahren. In beiden Reihen handelt es sich um Moschuskörper<sup>3)</sup>, und zwar bei den großen carbocyclischen Ringen (Ketone) um solche tierischer, bei den großen heterocyclischen Ringen (Lactone) um solche pflanzlicher Herkunft.

Lactone mit mehr als 7 Ringgliedern sind bisher nicht beobachtet worden. Mit der Feststellung von Lactonen mit 16 und 17 Gliedern werden in Bezug auf die Spannungstheorie von Baeyer Probleme aufgerollt, mit denen sich Ruzicka und seine Mitarbeiter<sup>4)</sup> schon in eingehender Weise auseinandergesetzt haben, und die an dieser Stelle nicht erörtert werden sollen.

Das Angelicawurzel-Öl (von *Archangelica officinalis*) ist schon mehrfach bearbeitet<sup>5)</sup> worden, ohne daß ein Zusammenhang zwischen dem

<sup>1)</sup> Kerschbaum, B. **46**, 1732 [1913].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **9**, 230, 249; C. **1926**, I 3029 ff.

<sup>3)</sup> In der Nuance des Moschus-Duftes unterscheiden sich die beiden Reihen nicht unerheblich insofern, als die Lactone frischer und blumiger duften als die Ketone.

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **9**, 499; C. **1926**, II 186.

<sup>5)</sup> Böker und Hahn, Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 243.



Gemisch in viel niedrigsiedendem Benzin gelöst. Läßt man diese Lösung in einer Kältemischung ausfrieren, so krystallisiert die Ambrettolsäure mit wenig Palmitinsäure aus und kann durch rasches Absaugen abgetrennt werden. Zu ihrer weiteren Reinigung wird die Beobachtung benutzt, daß das Bariumsalz der Ambrettolsäure, wenn auch nur in geringen Mengen, so doch in Wasser löslich ist, während das palmitinsäure Barium unlöslich ist. Dementsprechend wird das aus Benzin krystallisierte Säure-Gemisch durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Bariumchlorid-Lösung in das Bariumsalz übergeführt, dieses mit viel Wasser erhitzt und die Lösung abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich das ambrettolsäure Barium flockig aus und wird abgesaugt. Durch Zersetzen dieses Salzes wird reine Ambrettolsäure erhalten. Aus den Moschuskörnern können auf diese Weise ca. 0.03% der Säure gewonnen werden.

Die Ambrettolsäure krystallisiert bei Eiskühlung aus leichtem Benzin, in welchem sie in reiner Form ziemlich schwer löslich ist, in schönen, breiten Nadeln vom Schmp. ca. 25°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Eine 25-proz. Lösung der Säure erwies sich als optisch inaktiv.

0.1750 g Sbst.: 0.4560 g CO<sub>2</sub>, 0.1685 g H<sub>2</sub>O. — 0.1462 g Sbst.: 0.3837 g CO<sub>2</sub>, 0.1423 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.1, H 11.1. Gef. C 71.0, 71.5, H 10.7, 10.9.

Titration: 0.244 g Sbst. verbrauchten 9.1 ccm 1/10-n. KOH; ber. für C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (1-bas.) 9.04 ccm 1/10-n. KOH.

Das Bariumsalz läßt sich aus heißem Alkohol in Form eines feinkrystallinischen Pulvers umkrystallisieren.

0.3680 g Sbst.: 0.125 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3425 g Sbst.: 0.1185 g BaSO<sub>4</sub>.

Ba(C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Ba 20.3. Gef. Ba 20.0, 20.3.

Die Sodalösung der Säure entfärbt Permanganat sofort, sie ist ungesättigt.

Schon im Vakuum-Exsiccator, schneller beim Erwärmen oder beim Behandeln mit Säuren, geht die Ambrettolsäure in eine zähe, gallert-artige Masse über, dabei tritt Moschus-Duft auf. Diese Erscheinung wird offenbar veranlaßt durch Abspaltung von Wasser in zwei Richtungen, erstens, und zwar nur spurenweise, in der Richtung der Lacton-Bildung und zweitens wahrscheinlich infolge von Lactid-Bildung, denn der größte Teil der gallert-artigen Masse löst sich in Natronlauge, während nur Spuren eines intensiv nach Moschus duftenden Öles ungelöst bleiben. Durch Erhitzen der alkalischen Lösung kann das gallert-artige Produkt wieder in die normale Ambrettolsäure übergeführt werden.

Was die Überführung der Ambrettolsäure in das Lacton betrifft, so ist festzustellen, daß die üblichen Methoden der Lacton-Darstellung aus Oxy-säuren nur in sehr unbefriedigender Weise zum Ziele führen. Anlässlich der vielen Versuche, welche zu diesem Zwecke ausgeführt wurden, wurde die Oxy-dihydro-ambrettolsäure erhalten: 5.0 g Ambrettolsäure wurden mit 50.0 g Eisessig, 20.0 g Wasser und 5.0 g konz. Salzsäure 2 Tage gekocht und das Gemisch in der Kälte mit Natronlauge alkalisch gemacht. Mit Äther konnte 0.1 g eines stark nach Moschus duftenden Öles extrahiert werden. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Einleiten von Kohlensäure 3.5 g unveränderte Ambrettolsäure wieder erhalten, während durch Ansäuern mit Schwefelsäure 1.0 g einer sofort erstarrenden Säure gewonnen wurde. Sie

krystallisiert aus Essigester in derben Prismen vom Schmp. 83–84°, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Essigester.

0.1550 g Sbst.: 0.3800 g CO<sub>2</sub>, 0.1535 g H<sub>2</sub>O. — 0.1225 g Sbst.: 0.2992 g CO<sub>2</sub>, 0.1212 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.7, H 11.1. Gef. C 66.8, 66.6, H 11.0, 11.0.

Titration: 0.1915 g Sbst. verbrauchten 6.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH; ber. für C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (1-bas.) 6.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Die Sodalösung der Säure erwies sich als sehr beständig gegen Permanganat; es liegt also eine Dioxy-säure vor, deren eine Hydroxylgruppe durch Anlagerung der Elemente des Wassers an die Doppelbindung der Ambrettolsäure entstanden ist — ein Beweis für das Vorhandensein nur einer Doppelbindung in der Ambrettolsäure.

#### Abbau der Ambrettolsäure.

Es handelte sich darum, das Säure-Molekül an der Doppelbindung zu sprengen und die beiden Bruchstücke zu identifizieren. Oxydationsversuche mit Permanganat u. a. führten nicht zum Ziel, da bei der Vielheit der erhaltenen Abbauprodukte kein klarer Rückschluß zu ziehen war. Dagegen gab die Ozon-Methode von Harries überraschend glatte und eindeutige Resultate, indem einesteils ein Oxy-aldehyd C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, der bei der Oxydation *n*-Azelainsäure lieferte, und andernteils der Halbaldehyd der Pimelinsäure, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, erhalten werden konnte. Damit war die Lage der Doppelbindung und die Konstitution der Ambrettolsäure als die einer Hexadecen-(7)-ol-(16)-säure-(1) eindeutig festgestellt.

Die Ozonisierung wurde in der Weise ausgeführt, daß je 10.0 g Ambrettolsäure mit der berechneten Menge Natron in 150 ccm Wasser gelöst 4 Stdn. mit einem langsamen Strom von ozonisiertem Sauerstoff behandelt wurden. Dann wurde die mit etwas Soda alkalisch gemachte Oxydationsflüssigkeit behufs Zersetzung des Ozonids mit strömendem Wasserdampf behandelt, wobei der Oxy-aldehyd überdestillierte. Die den Halbaldehyd der Pimelinsäure enthaltende alkalische Rückstandslauge wurde mit Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt und nach 1-tägigem Stehen angesäuert und ausgeäthert. Der feste Äther-Rückstand bestand in der Hauptsache aus einer Oxim-säure, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, welche durch Umkrystallisieren aus Essigester in kugelförmigen Krystalldrusen vom Schmp. 111–112° rein gewonnen wurde.

0.1495 g Sbst.: 0.2926 g CO<sub>2</sub>, 0.1053 g H<sub>2</sub>O. — 0.1802 g Sbst.: 13.8 ccm N (18.5°, 751 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 52.8, H 8.1, N 8.8. Gef. C 53.3, H 7.8, N 8.7.

Titration: 0.1380 g Sbst. verbrauchten 8.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH; ber. für C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (1-bas.) 8.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Die Aldehydsäure selbst wurde nicht isoliert, dagegen wurde die derselben entsprechende Dicarbonsäure durch Behandeln der Oximsäure mit Essigsäure-anhydrid und Verseifung der Nitril-säure dargestellt. Sie wurde nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 104–105° erhalten und erwies sich als identisch mit *n*-Pimelinsäure.

Der mit Wasserdampf flüchtige Oxy-aldehyd C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> wurde aus dem Destillationswasser durch Äther-Extraktion in Form einer weißen, porzellan-artigen Masse vom Schmp. 53–56° erhalten, welche die bekannte Aldehyd-Reaktion deutlich zeigte. Der Körper ist schwer löslich in Äther

und Benzin, leichter löslich in Alkohol und charakterisiert sich durch einen schwachen, den höheren Fettaldehyden ähnlichen Geruch. Beim längeren Erwärmen polymerisiert er sich zu einer gelatinösen Masse. Leider verhinderten hartnäckig anhaftende Spuren von Peroxyden, welche sich bei der Verbrennung durch leichte Verpuffung kenntlich machten, die Reindarstellung des Körpers durch Umkrystallisation. Leicht gelang die Charakterisierung des Oxy-aldehydes mittels seiner Derivate und der zugehörigen Säure.

Das Semicarbazon zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 93—94°.

0.1519 g Sbst.: 0.3113 g CO<sub>2</sub>, 0.1254 g H<sub>2</sub>O. — 0.1959 g Sbst.: 32.8 ccm N (17°, 756 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 55.8, H 9.8, N 19.5. Gef. C 55.8, H 9.2, N 19.3.

Das Oxim krystallisiert aus Essigester-Ligroin in Blättchen vom Schmp. 100—101°.

0.1434 g Sbst.: 0.3260 g CO<sub>2</sub>, 0.1374 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 62.4, H 10.9. Gef. C 62.0, H 10.6.

Die dem Oxy-aldehyd entsprechende Oxy-säure wurde leicht erhalten durch vorsichtige Oxydation desselben in wäßrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Permanganat. Die in der üblichen Weise isolierte Säure erstarrte alsbald und krystallisierte aus Essigester-Benzin in Blättchen vom Schmp. 49—50°.

0.1407 g Sbst.: 0.3221 g CO<sub>2</sub>, 0.1278 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.1, H 10.3. Gef. C 62.4, H 10.1.

Titration: 0.102 g Sbst. verbrauchten 5.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (1-bas.) 5.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Die Sodalösung der Säure ist gegen Permanganat sehr beständig. Die Oxydation derselben mit Chromsäure-Schwefelsäure lieferte eine Aldehydsäure (Halbaldehyd der Azelainsäure) und die *n*-Azelainsäure.

Die Aldehyd-säure wurde in Form ihres Semicarbazons gewonnen, welches nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 162—163° schmolz.

0.1144 g Sbst.: 0.2227 g CO<sub>2</sub>, 0.0823 g H<sub>2</sub>O. — 0.1140 g Sbst.: 18.4 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 52.4, H 8.3, N 18.3. Gef. C 53.0, H 8.0, N 18.4.

Die daneben entstehende Dicarbonsäure, welche offenbar mit niederen Homologen verunreinigt war, wurde nach der Reinigung über das Kupfersalz und nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in schönen Blättchen vom Schmp. 105—106° erhalten, welche sich als identisch erwiesen mit *n*-Azelainsäure (Kahlbaum) und beim Zusammenschmelzen mit ihr keine Depression zeigten.

#### Dihydro-ambrettolsäure (Hexadecanol-(16)-säure-(1)).

Die katalytische Reduktion der Ambrettolsäure unter Verwendung von Platinmohr als Katalysator und Äther oder Alkohol als Lösungsmittel und einem Überdruck von 1 $\frac{1}{2}$  Atm. H bereitete Schwierigkeiten, welche jedoch sofort behoben waren, als Eisessig als Lösungsmittel benutzt wurde. Die reduzierte Säure (Dihydro-ambrettolsäure) erstarrte nach Entfernung der Essigsäure sofort zu einer festen Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 92—93° zeigte. Undeutlich krystallinisches, voluminöses Pulver.

0.1662 g Sbst.: 0.4288 g CO<sub>2</sub>, 0.1664 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.6, H 11.7. Gef. C 70.4, H 11.2.

Titration: 0.288 g Sbst. verbrauchten 1.1 ccm *n*-KOH; ber. für C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (1-bas.) 1.06 ccm *n*-KOH.

Die Sodalösung der Säure ist gegen Permanganat beständig. Charakteristisch ist die Unlöslichkeit ihrer Alkalisalze in kaltem Wasser. Die Säure läßt sich auch im Vakuum nicht destillieren. Bei der Erhitzung auf hohe Temperaturen im Vakuum (300<sup>0</sup>) gingen Spuren eines stark nach Moschus duftenden Sublimates über, während die Hauptmenge als weiße, glasharte Masse zurückblieb, welche weder in Äther, noch in Alkali löslich war.

Das Acetat der Dihydro-ambrettolsäure läßt sich leicht durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid herstellen. Aus Essigester krystallisiert es in schönen Nadeln vom Schmp. 62—63<sup>0</sup>.

0.1980 g Subst.: 0.5022 g CO<sub>2</sub>, 0.1950 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 68.8, H 10.8. Gef. C 69.1, H 10.9.

Titration: 0.627 g Subst. verbrauchten 2.1 ccm *n*-KOH, nach der Verseifung insgesamt 4.0 ccm *n*-KOH; ber. 2.0 ccm bzw. 4.0 ccm *n*-KOH.

Die eben beschriebene Dihydro-ambrettolsäure erwies sich als identisch mit der von Bougault und Bourdier<sup>9)</sup> aus dem Wachse von Juniperus Sabina isolierten Juniperinsäure, C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, deren Konstitution diese Forscher durch die Überführung in Palmitinsäure und durch die Oxydation zur Thapsiasäure festlegten. Bezüglich des von Bougault und Bourdier für die Juniperinsäure angegebenen Schmp. von 95<sup>0</sup> mußte ich eine Differenz insofern feststellen, als die Dihydro-ambrettolsäure nach öfterem Umkrystallisieren einen solchen von 92—93<sup>0</sup> zeigte, der sich nicht erhöhen ließ, während das Acetat den von diesen Autoren angegebenen Schmp. von 63<sup>0</sup> leicht erreichte.

Die Oxydation der Dihydro-ambrettolsäure mit Chromsäure-Schwefelsäure in Eisessig-Lösung führte leicht zu der erwarteten Dicarbonsäure C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, welche nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 124<sup>0</sup> schmolz.

0.2120 g Subst.: 0.5217 g CO<sub>2</sub>, 0.1873 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 67.1, H 10.5. Gef. C 67.1, H 10.0.

Titration: 0.477 g Subst. verbrauchten 3.3 ccm *n*-KOH; ber. für C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (2-bas.) 3.3 ccm *n*-KOH.

Diese Säure wurde identifiziert mit der nach Canzoneri<sup>10)</sup> aus Thapsiaharz (Chem. Fabr. Helfenberg) gewonnenen Thapsiasäure, deren Konstitution als *n*-Tetradecan-dicarbonsäure von Stosius und Wiesler<sup>11)</sup> und von Mabel Carmichael<sup>12)</sup> einwandfrei erwiesen ist. Sowohl die durch Oxydation der Dihydro-ambrettolsäure erhaltene Dicarbonsäure vom Schmp. 124<sup>0</sup>, wie die aus dem Thapsiaharz isolierte Thapsiasäure (Schmp. 124<sup>0</sup>) lieferten ein Anhydrid vom Schmp. 58—59<sup>0</sup><sup>13)</sup>, eine Anilsäure vom Schmp. 128—129<sup>0</sup> und ein Anilid vom Schmp. 162—163<sup>0</sup>. Die Körper zeigten beim Zusammenschmelzen keine Depression.



Nachdem die Natur des Duft-Trägers des Moschuskörner-Öles erkannt war, konnte derselbe — das Ambrettolid — in ziemlich reinem Zustande

<sup>9)</sup> C. 1909, I 450, II 718, 1910, I 1980.

<sup>10)</sup> Gazz. chim. Ital. 13, 514.

<sup>11)</sup> C. 1920, II 710.

<sup>12)</sup> C. 1923, I 502.

<sup>13)</sup> Der von Mabel Carmichael (l. c.) für das Anhydrid angegebene Schmp. 71<sup>0</sup> scheint auf einem Irrtum zu beruhen.

aus dem Öle isoliert werden: Aus dem durch Ausschütteln mit kalter verd. Natronlauge von Fettsäuren befreiten Öle wurden die bei 10 mm zwischen 140—180° siedenden Anteile herausdestilliert. Sie enthielten in der Hauptsache Fettsäure-ester, Farnesol und dessen Acetat, sowie das Ambrettolid. Durch vorsichtiges Behandeln mit verd. alkoholischer Natronlauge (2-tägiges Stehen bei Zimmer-Temperatur) wurden die Ester verseift, wobei allerdings die Hydrolysierung eines Teiles des Ambrettolids nicht zu umgehen war. Der Äther-Auszug der alkalischen Lösung bestand im wesentlichen aus Farnesol und Ambrettolid, während die Verseifungs-Säuren wenig Palmitinsäure, viel Essigsäure und etwas Ambrettolsäure enthielten.

Das neutrale Öl wurde nun in bekannter Weise durch mehrmaliges Behandeln mit Phthalsäure-anhydrid von den primären Alkoholen (Farnesol) soweit wie möglich befreit, das keine Phthalestersäure bildende, stark moschusartig duftende Rückstandsöl mit Wasserdampf destilliert und mehrfach fraktioniert. Als Hauptfraktionen, welche für das Ambrettolid in Betracht kommen, wurden aufgefangen: I. 16 mm, I. 185—187°, II. 187—190°.

Farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl, welches in 1-proz. Lösung einen sehr feinen und starken moschus-artigen Duft entwickelte.

$C_{16}H_{28}O_2$ . Ber. C 76.2, H 11.1. Gef. Frakt. I C 77.7, H 10.9, Frakt. II C 77.2, H 11.0.

Titration: Frakt. I: 0.171 g Sbst. verbrauchten nach dem Kochen mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. KOH und nach dem Zurücktitrieren 6.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH; ber. für  $C_{16}H_{28}O_2$  (1-bas.) 6.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — Frakt. II verbrauchte, in derselben Weise behandelt, 7.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH; ber. 7.92 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Die bei der Verseifung erhaltene Säure bestand aus Ambrettolsäure, während der Äther-Auszug der Verseifungslauge noch Spuren von Farnesol und anderen Fremdstoffen enthielt. Es liegt also in der Fraktion 16 mm 185—190° ( $d^{20} = 0.938$ ) ziemlich reines Ambrettolid vor, welches jedoch nicht von den letzten Spuren fremder Beimengungen befreit werden konnte.

Die Ozonisierung des Ambrettolids ergab bei der Zersetzung des Ozonids mit Wasserdampf ein teilweise verharztes Gemisch von Oxydationsprodukten, aus welchen nur *n*-Pimelinsäure isoliert wurde. Der Nachweis dieser Säure läßt darauf schließen, daß die Lage der Doppelbindung im Ambrettolid-Molekül dieselbe ist wie in der Ambrettolsäure.

Die katalytische Reduktion des Ambrettolids konnte in derselben Weise wie die der Ambrettolsäure in Eisessig mit Hilfe von Platinmohr durchgeführt werden. Das erhaltene Dihydro-ambrettolid siedete unter 13 mm bei 175—180° und bildete ein ziemlich dünnflüssiges Öl mit starkem Moschus-Dufte.

Titration: 1.0 g Sbst., mit überschüssiger *n*-KOH gekocht und zurücktitriert, verbrauchten 3.5 ccm *n*-KOH; ber. für  $C_{16}H_{30}O_2$  (1-bas.) 3.7 ccm *n*-KOH.

Der Äther-Auszug der Verseifungslauge enthielt wie oben ca. 0.1 g Fremdkörper, darunter Farnesol, während die Verseifungssäure (1.0 g) sofort erstarrte und sich als Dihydro-ambrettolsäure erwies.

Oxy-pentadecylsäure,  $HO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CO_2H$ .

Die Untersuchung des Angelica-Öles beschränkte sich im wesentlichen darauf, die Konstitution der von Ciamician und Silber<sup>14)</sup> aufgefundenen Oxy-pentadecylsäure festzustellen und deren Zusammenhang mit dem Moschus-Dufte zu klären. Bei der Herstellung der Säure aus den hochsiedenden

<sup>14)</sup> B. 29, 1811 [1896].

Anteilen des Angelica-Öles wurde nach der Vorschrift dieser Forscher verfahren. Ihre Angaben konnten voll bestätigt werden. Neben dieser Säure scheinen noch niedrigere und höhere Homologe vorzukommen, welche im ursprünglichen Öl wahrscheinlich ebenfalls als Lactone vorhanden sind. Ihre Trennung gestaltete sich sehr schwierig und wurde zunächst zurückgestellt.

Behufs Konstitutions-Bestimmung wurde die Oxy-pentadecylsäure mit Chromsäure-Schwefelsäure in Eisessig-Lösung in derselben Weise oxydiert wie die Dihydro-ambrettolsäure. Es gelang leicht, eine Dicarbonsäure zu erhalten, welche nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 113–114° zeigte, ziemlich übereinstimmend mit den Angaben von Chuit<sup>15)</sup>, welcher den Schmp. der von ihm synthetisierten Tridecan-1,13-dicarbonsäure bei 114,6° feststellte.

Titration: 0,220 g Subst. verbrauchten 3,3 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH; ber. für  $C_{15}H_{28}O_4$  (2-bas.) 3,25 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

Durch die Oxydation der Oxy-pentadecylsäure zu einer Dicarbonsäure mit gleich viel Kohlenstoffgliedern ist ihre Konstitution als die einer Penta-decanol-(15)-säure-(I) erwiesen.

Die Brom-pentadecylsäure wurde nach Ciamician und Silber (l. c.) durch Erhitzen der Oxy-säure mit rauchender Bromwasserstoffsäure dargestellt. Wird das Silbersalz dieser Bromsäure einige Zeit mit Xylol erhitzt, so erhält man neben unveränderter Säure und Oxy-pentadecylsäure eine geringe Menge eines nicht mehr in kalter Lauge löslichen, stark moschus-artig duftenden Öles. Die Schwierigkeiten der Materialbeschaffung und die geringen Ausbeuten erlaubten zunächst die Herstellung größerer Mengen dieses Endproduktes behufs näherer Untersuchung nicht, jedoch scheint auch in diesem Falle die Annahme eines Lactons mit 16 Gliedern gerechtfertigt zu sein.

### 156. Gustav Heller und Elsbeth Schütze: Isomerie des *m*-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitrils (II.).

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Februar 1927.)

Wie früher von G. Heller und G. Spielmeyer<sup>1)</sup> mitgeteilt worden ist, existiert das aus dem *m*-Nitro-mandelsäurenitril und Anilin entstehende *m*-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitril (I) in zwei Formen, einer farblosen und einer gelben, welche leicht ineinander übergehen. Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß aus sauren Lösungsmitteln, wie Eisessig, mit Sicherheit stets die gelbe Form erhalten wird, daß sich aber in neutralen Lösungsmitteln allmählich ein Gleichgewicht



der beiden Modifikationen einstellt, so daß auch bei schneller Krystallisation meist beide Formen nebeneinander erhalten werden. Polymerie liegt aller

<sup>15)</sup> C. 1926, I 3034.

<sup>1)</sup> B. 58, 838 [1925].