

354. H. Raudnitz, F. Petrů, E. Diamant, K. Neurad und K. Lanner: Über das Ammoresinol.

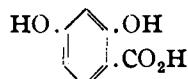
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]
(Eingegangen am 3. Juli 1936.)

Eine im letzten Berichte-Heft¹⁾ erschienene Veröffentlichung von E. Späth, A. F. J. Simon und J. Lintner veranlaßt uns, unsere bisherigen Untersuchungsergebnisse über die Konstitution des Ammoresinols, die in mancher Hinsicht von denjenigen obiger Autoren abweichen, zu veröffentlichen.

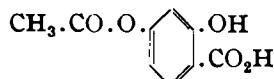
Die von uns gewonnene Acetylverbindung des Ammoresinols schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben von Kunz, Weidle und Fischer²⁾ bei 102—103°. Die Analysen eines derartigen Präparates stimmten gut mit der Formel $C_{28}H_{34}O_6$ überein. Auch die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast stand mit obiger Formel im Einklang. Die Acetylverbindung enthält 2 Acetylgruppen, so daß dem Ammoresinol die Formel $C_{24}H_{32}O_4$ zukommt, was ebenfalls durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt werden konnte. Die bei der katalytischen Hydrierung des Diacetyl-ammoresinols verbrauchte Wasserstoffmenge deutete auf das Vorhandensein von 3 reaktionsfähigen Doppelbindungen. Wie die den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffaufnahme wiedergebenden Hydrierungskurven zeigten, wurde der Endpunkt der Hydrierung bei Verwendung von Platinoxyd nach kurzer Zeit erreicht, ohne daß bei fortgesetztem Schütteln ein weiterer Wasserstoffverbrauch wahrnehmbar war. Das Hexahydro-diacetyl-ammoresinol war gegen Brom und Tetranitromethan gesättigt.

Um einen tieferen Einblick in den Aufbau des Ammoresinol-Moleküls zu gewinnen, haben wir die Verbindung dem oxydativen Abbau nach verschiedenen Methoden unterworfen. Über die Lage einer der 3 Doppelbindungen und den Ort der Verzweigung der Seitenkette unterrichtete uns die Ozonolyse des Diacetyl-ammoresinols. Wird Diacetyl-ammoresinol dem Ozon-Abbau unterworfen, so gelingt es, eine Isopropyliden-Gruppe in Form von 0.8 Mol. Aceton nachzuweisen.

Um näheren Aufschluß über die Struktur der Seitenkette zu gewinnen, wurde Hexahydro-diacetyl-ammoresinol in Aceton-Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert. Dabei konnte einerseits 2,6-Dimethyl-undecanon-(10) (Hexahydro-pseudo-jonon) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ und das Lacton der 3,7,11-Trimethyl-3-oxy-dodecan-carbonsäure-(1) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ gefaßt werden, andererseits β -Resorcylsäure



und eine Säure der Zusammensetzung $C_9H_8O_5$, die als 2-Oxy-4-acetoxybenzoesäure identifiziert wurde. Diese Säure wurde bisher irrigerweise als γ -Resorcylsäure angesehen²⁾.



¹⁾ B. 69, 1656 [1936].

²⁾ Journ. prakt. Chem. 141, 350 [1934].

Das Lacton wird von Thionylchlorid nicht aufgespalten, da es uns nach entsprechender Behandlung mit diesem Reagens nicht gelang, einerseits ein Amid, anderseits mittels Methyl-zinkjodids ein Keton darzustellen. Auch die Darstellung eines *p*-Brom-phenacyl-esters mißlang.

Weniger tiefgreifend verlief die Oxydation mit wechselnden Mengen Chromsäure. Hierbei konnten wir eine saure, gesättigte Substanz vom Schmp. 199° isolieren, deren Zusammensetzung nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung am besten mit der Formel $C_{20}H_{20}O_8$ übereinstimmt. Außerdem wurde eine neutrale, ungesättigte Substanz vom Schmp. 99° und der Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_5$ gewonnen. Über die Natur dieser beiden verhältnismäßig hochmolekularen Abbauprodukte können wir vorläufig nichts aussagen.

Während das Diacetyl-ammoresinol beim Erhitzen im Hochvakuum unter Gasentwicklung zersetzt wurde, gelang es bei analoger Behandlung des Ammoresinols einen Kohlenwasserstoff von konstantem Sdp._{0,08} 64° und der Zusammensetzung $C_{18}H_{22}$ abzufangen. Dieser Kohlenwasserstoff ist wegen seiner genetischen Beziehung zu den oben erwähnten aliphatischen Spaltstücken von Interesse. Über die Bindungsverhältnisse, die das Entstehen eines Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{22}$, eines Ketons $C_{18}H_{20}O$ und eines γ -Lactons $C_{16}H_{30}O_8$ erklären könnten, hoffen wir in einer nächsten Mitteilung berichten zu können.

Wie bereits erwähnt, stehen diese Resultate in teilweisem Widerspruch zu denen von Späth und Mitarbeitern. Diese Autoren erhielten z. B. bei der Oxydation des Hexahydro-diacetyl-ammoresinols in guter Ausbeute eine ölige Säure, die als Rohprodukt analysiert wurde. Auf Grund der Analyse und Äquivalentgewichtsbestimmung glaubten sie das Vorliegen einer aliphatischen Säure mit 17 C-Atomen wahrscheinlich gemacht zu haben. Dieser Säure wurde die Konstitution einer 4.8.12-Trimethyl-tridecan-carbonsäure-(1) erteilt, deren Entstehung jedoch aus der von Späth und Mitarbeitern für Ammoresinol aufgestellten Konstitutionsformel³⁾ nicht ohne weiteres ableitbar ist. Späth und Mitarbeiter machen auch die Annahme, daß das Ammoresinol eine vierte, schwer hydrierbare Doppelbindung enthält. Wäre dies der Fall, so müßte sich ihre Anwesenheit im Hexahydro-diacetyl-ammoresinol durch Brom oder Tetranitromethan zu erkennen geben, was jedoch nicht der Fall ist.

Wir beabsichtigen, diese Untersuchung fortzusetzen.

Der van't Hoff-Stiftung, mit deren Unterstützung diese Arbeit ausgeführt wurde, sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung des Diacetyl-ammoresinols.

200 g pulverisierte Droge wurden 2-mal mit je 1 l Äther einige Std. auf der Maschine geschüttelt und die vereinigten Äther-Lösungen 4-mal mit je 200 ccm 5-proz. Soda-Lösung ausgezogen. Nach dem Ansäuern der Sodaextrakte mit verd. Phosphorsäure fiel eine zähe Substanz aus, die neuerdings in Äther aufgenommen wurde. Die Äther-Lösung wurde gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der glasige Rückstand mit Essigsäure-anhydrid

³⁾ 1. c., S. 1659.

unter Zugabe von geschmolzenem Natriumacetat bis zur Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich im Laufe einiger Std. das Diacetyl-ammoresinol in krystallisierter Form ab. Das Krystallisat wurde scharf abgesaugt, mit Wasser gründlich digeriert und mehrmals aus Alkohol, besser aus Eisessig umkrystallisiert. Der Schmp., der durch fortgesetztes Umkrystallisieren nicht weiter erhöht werden konnte, lag bei 102—103°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.669, 4.751 mg Sbst.: 12.355, 12.520 mg CO₂, 3.050, 3.130 mg H₂O. — 0.218 mg Sbst. in 2.538 mg Campher: Δ = 7.6°.

C₂₈H₃₄O₄. Ber. C 72.06, H 7.34, Mol.-Gew. 466.
Gef. „ 72.17, 71.87, „ 7.30, 7.37, „ 453.

Stickstoff- und Methoxyl-Bestimmung negativ.

Ammoresinol.

30 g Diacetyl-ammoresinol wurden in 400 ccm 6-proz. alkohol. Kalilauge gelöst und bis zum Verschwinden der blauen Fluoreszenz einige Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde in 1-proz. Salzsäure gegossen und über Nacht stehengelassen. Das abgeschiedene Verseifungsprodukt wurde abfiltriert, über Phosphorpentoxyd getrocknet und mit Petroläther angereiben, wobei es zu einem Pulver zerfiel. Durch Umkrystallisieren aus warmem Tetrachlorkohlenstoff konnte das Ammoresinol in glänzenden, farblosen Schuppen vom Schmp. 111° gewonnen werden. Das Ammoresinol ist lichtempfindlich, was sich durch eine deutliche Gelbfärbung seiner Lösungen bei längerem Belichten zu erkennen gibt.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

5.191 mg Sbst.: 14.315 mg CO₂, 3.660 mg H₂O. — 0.234 mg Sbst. in 2.562 mg Campher: Δ = 11.1°.

C₂₄H₃₀O₄. Ber. C 75.35, H 7.91, Mol.-Gew. 382.
Gef. „ 75.21, „ 7.88, „ 330.

Hexahydro-diacetyl-ammoresinol.

Die katalytische Hydrierung wurde in Eisessig (pro analysi Merck) bei 50° ausgeführt. Als Katalysator diente Platinoxyd, das vor der Zugabe des Acetyl-ammoresinols aushydriert wurde. Der Endpunkt nachstehender Hydrierungen wurde unter stetigem Wasserstoffverbrauch nach 10 bzw. 30 Min. erreicht.

104.2, 176.0 mg Sbst. verbraucht 17.2, 29.1 ccm H₂ (20°, 744 mm, 20°, 737 mm).
ber. für 3[—]: 16.47, 28.1 ccm.

Die hydrierte Verbindung schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 64°²⁾ und war gegen Brom und Tetranitromethan gesättigt.

Ozonolyse des Diacetyl-ammoresinols (Aceton-Bestimmung).

2.662 g Diacetyl-ammoresinol wurden in 20 ccm Eisessig (pro analysi Merck) suspendiert und so lange unter Kühlung ozonisiert, bis vollständige Lösung erfolgt war. Apparatur und Beschreibung der Methode:

Karrer⁴), Grignard und Doeuvre⁵), Escourrou⁶). Die Eisessig-Lösung samt Vorlagen wurde quantitativ in einen 500 ccm Rundkolben gespült und unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Hierauf wurde die Hälfte der Flüssigkeit an der Kolonne abdestilliert und das Destillat mit 4 g HgO und 10 ccm Perhydrol $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde neuerlich an der Kolonne abdestilliert und in dem auf 200 ccm aufgefüllten Destillat das Aceton jodometrisch⁷) bestimmt. 20 ccm Destillat verbraucht. 25.35 ccm $n/_{10}$ -Jod, was 0.87 Mol. Aceton entspricht.

Oxydativer Abbau von Hexahydro-diacetyl-ammoresinol.

23.6 g (0.05 Mol) Hexahydro-diacetyl-ammoresinol wurden in 500 ccm stabilisiertem Aceton gelöst und mit einer 12 O-Atomen entsprechenden Kaliumpermanganat-Menge in kleinen Anteilen und unter kräftigem Rühren bei Zimmertemperatur versetzt. Nach Beendigung der Oxydation wurde vom Braunstein abfiltriert und dieser mehrmals mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt, der ölige Rückstand mit Phosphorsäure angesäuert und in Äther aufgenommen. Durch Schütteln mit verd. Soda-Lösung konnte nur eine ganz geringe Menge eines sauren Anteils erhalten werden, dessen Aufarbeitung vernachlässigt werden mußte. Die neutrale, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Äther-Lösung hinterließ nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen hellgelben, ölichen Rückstand, der im Hochvakuum fraktioniert wurde. Bei 0.1 mm ging bis 125° eine farblose, wohlriechende Flüssigkeit über, von 125—135° konnte ein farb- und geruchloses Öl aufgefangen werden. Bei 135° wurde die Destillation wegen beginnender Zersetzung abgebrochen. Nach dem Erkalten erstarrte der geringe Destillationsrückstand krystallinisch. Die Krystalle schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 64° und erwiesen sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

Die erste Fraktion wurde einer neuerlichen Hochvakuum-Destillation unterworfen. Hierbei ging zwischen 75—95°/0.2 mm eine angenehm riechende Flüssigkeit über. Der Destillationsrückstand wurde mit der zweiten Fraktion vereinigt und weiter destilliert. Nach dem Auffangen eines kleinen Vorlaufs von 95—130° ging die Hauptmenge bei 130—135°/0.2 mm als farb- und geruchloses Öl über.

Die niedrigste Fraktion wurde mit einer alkohol. Semicarbazid-acetat-Lösung 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das gebildete Semicarbazon auf Wasserzusatz in glänzenden Krystallen ab, deren Schmp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 97° lag. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

4.892 mg Sbst.: 11.830 mg CO₂, 4.940 mg H₂O. — 3.011 mg Sbst.: 0.429 ccm N (21°, 758 mm).

C₁₄H₂₈ON₂. Ber. C 65.82, H 11.45, N 16.46.
Gef. „, 65.95, „, 11.30, „, 16.50.

⁴) Helv. chim. Acta **14**, 435 [1931].

⁵) Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 809 [1929].

⁶) Bull. Soc. chim. France [4] **48**, 1088 [1928].

⁷) Messinger, B. **21**, 3366 [1888]; L. F. Goodwin, Journ. Amer. chem. Soc. **42**,

Das Keton hat somit die Zusammensetzung $C_{13}H_{26}O$. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon von synthetischem Hexahydro-pseudojonon (Schmp. 97°⁸⁾) war nicht erniedrigt.

Die Fraktion von 130—135°, die nicht mit Semicarbazid-acetat reagierte, erwies sich als sehr beständiges Lacton, das erst nach längerem Erhitzen mit alkohol. Lauge aufgespalten werden konnte.

4.980 mg Sbst.: 13.825 mg CO_2 , 5.290 mg H_2O . — 457.8, 543.4 mg Sbst. verbraucht. 18.1, 22.3 ccm n_{10}^{20} -KOH.

$C_{13}H_{26}O_2$. Ber. C 75.52, H 11.89, Mol.-Gew. 254.
Gef. „, 75.71, „, 11.88, „, 252, 244.

Der Braunstein wurde mehrmals mit ganz verdünnter Lauge in der Wärme behandelt und die vereinigten Auszüge mit Phosphorsäure angesäuert. Nach einigem Stehenlassen schied sich eine reichliche Menge nahezu farbloser Krystalle ab. Diese wurden mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert, wodurch bei langsamem Erkalten zentimeterlange, farblose Nadeln vom Schmp. 150° erhalten werden konnten, die sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren ließen. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischer 2-Oxy-4-acetoxy-benzoësäure⁹⁾ war nicht erniedrigt. Mit Eisenchlorid gab die Substanz Violettfärbung.

5.069 mg Sbst.: 10.214 mg CO_2 , 1.870 mg H_2O . — 0.225, 0.266 mg Sbst. in 2.555, 2.979 mg Campher: $\Delta = 17.5, 18.5^\circ$.

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.09, H 4.11, Mol.-Gew. 196.
Gef. „, 54.90, „, 4.12, „, 201, 193.

Die phosphorsaure Lösung wurde mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterließ ein hellbrauner, krystallisierter Rückstand. Wurde dieser aus einer größeren Menge Wasser umkristallisiert, so schied sich noch eine weitere Menge obiger Säure ab. Beim Einengen der Mutterlauge gelangte man zu einer zweiten Säure, deren Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Wasser bei 213° lag. Diese Säure gab mit Eisenchlorid eine Violettfärbung und ließ sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischer β -Resorcylsäure¹⁰⁾ war nicht erniedrigt.

3.109 mg Sbst.: 6.390 mg CO_2 , 1.160 mg H_2O . — 0.289, 0.292 mg Sbst. in 3.070, 3.360 mg Campher: $\Delta = 25.1, 24.0^\circ$.

$C_7H_6O_4$. Ber. C 54.53, H 3.93, Mol.-Gew. 154.
Gef. „, 54.63, „, 4.06, „, 148, 145.

Thermische Zersetzung des Ammoresinols.

Beim Erhitzen des Ammoresinols im Hochvakuum ging ohne Nachlassen des Vakuums eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit über die bei der Redestillation konstant bei 64°/0.08 mm siedete und $n_D^{20} 1.464$ zeigte.

4.388 mg Sbst.: 14.095 mg CO_2 , 4.900 mg H_2O .

$C_{13}H_{22}$. Ber. C 87.56, H 12.44.
Gef. „, 87.69, „, 12.48.

⁸⁾ N. Ishizaka, B. 47, 2455 [1914]; I. M. Heilbron u. A. Thompson, Journ. chem. Soc. London 1929, 889; F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. 475, 190 [1929]. Für die Überlassung von Vergleichspräparaten sind wir den HHrn. F. G. Fischer u. I. M. Heilbron zu großem Dank verpflichtet.

⁹⁾ R. Lesser u. G. Gad, B. 59, 234 [1926].

¹⁰⁾ Organ. Syntheses 10, 94.

Oxydativer Abbau von Diacetyl-ammoresinol mit Chromsäure.

Von den zahlreichen Oxydationen mit wechselnden Mengen Chromsäure soll hier nur eine mit 6 O-Atomen beschrieben werden.

30 g Diacetyl-ammoresinol wurden in 500 ccm stabilisiertem Eisessig gelöst und unter ständigem Rühren mit einer Lösung von 36 g Chromsäure-anhydrid in 20 ccm Wasser und 80 ccm Eisessig im Laufe von 2 Stdn. tropfenweise bei Zimmertemperatur versetzt. Hierauf wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 45° abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der gewaschenen Lösung entzog man mit verd. Soda-Lösung den sauren Anteil. Nach dem Ansäuern des ersten Soda-Auszuges mit verd. Phosphorsäure fiel eine Substanz in farblosen Flocken aus, die abgesaugt und gründlich gewaschen wurde. Diese Substanz schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol bei 182°. Weiteres Umkristallisieren aus Eisessig erhöhte ihren Schmp. auf 199°. Gegen Brom und Tetranitromethan war sie gesättigt.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

5.406, 5.373 mg Sbst.: 12.200, 12.150 mg CO₂, 2.540, 2.480 mg H₂O. — 0.235, 0.262 mg Sbst. in 2.506, 3.028 mg Campher: Δ = 10.0, 8.9°.

C₂₀H₃₆O₆. Ber. C 61.83, H 5.19, Mol.-Gew. 388.
Gef. .. 61.55, 61.67, .. 5.25, 5.16, .. 340, 349.

Die weiteren Soda-Auszüge wurden ebenfalls mit Phosphorsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterließ ein zähes Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Die neutrale Äther-Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Verjagen des Lösungsmittels einen ölichen Rückstand, der nach längerem Aufbewahren in der Kälte krystallinisch erstarrte. Nach dem Anreiben mit wenig Alkohol wurden die Krystalle abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmp. lag schließlich bei 99° und konnte durch weiteres Umkristallisieren aus Eisessig nicht erhöht werden. Gegen Brom und Tetranitromethan war die Substanz ungesättigt.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

4.765 mg Sbst.: 12.485 mg CO₂, 3.050 mg H₂O. — 0.265, 0.383 mg Sbst. in 3.860, 4.370 mg Campher: Δ = 7.6, 9.3°.

C₂₂H₃₆O₆. Ber. C 71.31, H 7.08, Mol.-Gew. 370.
Gef. .. 71.46, .. 7.16, .. 361, 377.