

säure-haltigem Wasser bei 223—224<sup>0</sup> schmolzen. Es waren weiße Tafeln mit den charakteristischen, von Hirai<sup>2)</sup> beschriebenen Eigenschaften.

[2.4 - Dimethoxy - phenyl] - alanin - anhydrid (Bis - [2.4 - dimethoxy-benzoyl]-diketopiperazin).

1 g Bis-dibenzal-diketopiperazin wurde in 50 ccm Eisessig suspendiert und zum Sieden erhitzt. 3 g Zinkstaub wurden während 24 Stdn. langsam zugefügt. Die Lösung wurde allmählich farblos. Das übrig gebliebene Zink wurde abfiltriert und das Anhydrid durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Ausbeute 0.5 g (50% d. Th.). Nach Umkrystallisieren aus Eisessig blieben farblose Tafeln vom Schmp. 209<sup>0</sup>, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.0918 g Sbst.: 9.10 ccm  $n_{20}^D$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (n. Kjeldahl).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (414). Ber. N 6.76. Gef. N 6.93.

[2.4-Dimethoxy-benzal]-2-thio-hydantoin.

Aus 7.5 g Aldehyd und 5.5 g Thio-hydantoin nach derselben Methode wie beim Hydantoin. Ausbeute 8.1 g (64% d. Th.). Aus Eisessig umkrystallisiert, erhielt man lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 228<sup>0</sup>. Ihre Farbe ist intensiver als die des entsprechenden Hydantoins.

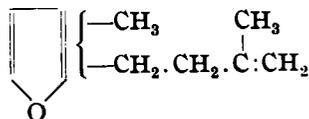
0.0785 g Sbst.: 11.45 ccm  $n_{20}^D$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (n. Kjeldahl).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (264). Ber. N 10.60. Gef. N 10.21.

#### 446. Heisaburo Kondo und Hideru Suzuki: Über die Konstitution des Perillens.

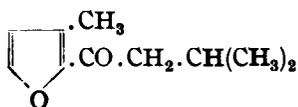
[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Kaiserl. Universität Tokio u. d. Chem. Laborat. d. Frauen-Akademie „Nippon-Joshi-Daigakko“.]  
(Eingegangen am 18. September 1936.)

Perillen ist ein Bestandteil des ätherischen Öls der in Zentral-Japan wild wachsenden *Perilla citriodora* Makino, die den Volksnamen „Remonjiso“ führt<sup>1)</sup>. H. Kondo und S. Yamaguchi haben aus diesem ätherischen Öl neben Citral und einer geringen Menge Sesquiterpen eine Substanz C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O isoliert, die den Sdp. 185—186<sup>0</sup>,  $d_4^{20}$ : 0.9017 und  $n_D^{20}$ : 1.47053 hat und die sie „Perillen“ nannten. Es konnte gezeigt werden, daß Perillen einen Furan-Ring und außer den Furan-Doppelbindungen eine Äthylenbindung besitzt. Nebenstehende Konstitutionsformel wurde in Erwägung gezogen. Später hat M. Asano<sup>2)</sup> durch Reduktion von Elsholtzia-Keton (I) nach der Methode von Wolf  $\alpha$ -Isoamyl- $\beta$ -methyl-furan (II) hergestellt und gefunden, daß es vom Dihydro-perillen verschieden ist. Er vermutete, daß sie Stellungsisomere in bezug auf die Seitenkette sind.

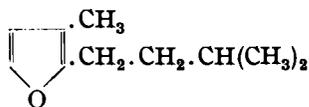


<sup>1)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan Nr. 446, 236.

<sup>2)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan Nr. 454, 999.



I.



II.

Wir haben zunächst den Furanring des Perillens durch katalytische Reduktion unter Druck gespalten, um die Natur der Spaltprodukte aufzuklären.

Wird bei der katalytischen Reduktion bei gewöhnlichem Druck Platinmohr verwendet, so entsteht unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff Dihydroperillen, während mit Palladium 3 Mol. Wasserstoff aufgenommen werden und nur Hexahydro-perillen (Sdp. 198—199°) erhalten wird. Hydriert man Perillen in Eisessig mit  $\text{PtO}_2$  nach Kaufmann, Adams unter einem Druck von 35 lbs, so bleibt die Reduktion nach Aufnahme von 4 Mol. Wasserstoff stehen. Man erhält beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes eine Hauptfraktion von Sdp.<sub>4</sub> 90—91° als farblose, wohlriechende Flüssigkeit. Auf Grund der Ergebnisse der Analysen und der Tatsache, daß, wie später gezeigt werden wird, durch Oxydation eine Monocarbonsäure gleicher Kohlenstoffzahl entstand, wurde erkannt, daß eine Spaltung des Furankerns unter Bildung eines primären Alkohols, des Oktahydro-perillens, erfolgt war.

#### Oxydation des Perillens und seiner Reduktionsprodukte.

a) Oxydation des Oktahydro-perillens durch Chromsäure: Oktahydro-perillen wurde in Eisessig-Lösung bei 70—80° mit  $\text{CrO}_3$  oxydiert. Das erhaltene saure Öl riecht charakteristisch nach Fettsäuren und ist schwerlöslich in Wasser. Auf Grund der Analysen handelt es sich um eine Säure  $\text{C}_9\text{H}_{10}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

b) Synthese der Isocaprinsäuren: Folgende Isomere der Isocaprinsäure, die aus Isoamyl-methyl-hydrofuran bei der Oxydation theoretisch denkbar sind, wurden synthetisiert: 1) Isoheptyl-methyl-essigsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , 2) Isoamyl-propyl-essigsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , 3) 1.2.5-Trimethyl-heptylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , 4)  $\beta$ -Isoamyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

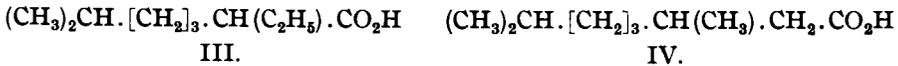
Durch Mischproben der Säureamide und Anilide wurde festgestellt, daß keine von ihnen mit der oben erhaltenen Monocarbonsäure identisch war.

c) Wird nun Hexahydro-perillen in wäßriger Suspension unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 2-proz. Chamäleon-Lösung oxydiert, so entsteht neben Oxalsäure eine  $\gamma$ -Dicarbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$  vom Schmp. 74—76°, die sich auf Grund der Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit der nach Longinow<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Monochlor-essigsäure-ester auf Isohexylmalonsäure-ester dargestellten Säure als Isohexyl-bernsteinsäure vom Schmp. 78° erwies.

Zweifellos sind die beiden Carboxylgruppen dieser Säure bei der Spaltung des Tetrahydro-furan-Kerns durch Oxydation entstanden. Der Furankern kann in  $\alpha,\alpha'$ -Stellungen keine Seitenketten, muß aber in  $\beta$ -Stellung eine Isohexylgruppe besitzen. Hieraus geht hervor, daß einer-

<sup>3)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 1138 [1915] (C. 1916 I, 1054).

seits Dihydro-perillen ein  $\beta$ -Isohexyl-furan ist und anderseits die Säure  $C_9H_{19}.CO_2H$  Formel III oder IV entspricht.



Da das Amid von IV bei 108—109° schmilzt<sup>4)</sup>, so kam nur Säure III in Frage. Da aber Literaturangaben fehlen, wurde die Isohexyl-äthyl-essigsäure durch Einwirkung von Isohexyl-bromid auf Natrium-äthyl-malonsäure-äthylester synthetisiert und Derivate dargestellt:  $(CH_3)_2CH.[CH_2]_3.C(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$ ,  $(CH_3)_2CH.[CH_2]_3.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ ,  $(CH_3)_2CH.[CH_2]_3.CH(C_2H_5).CO_2H$ . Bei der Mischprobe des Isohexyl-äthyl-essigsäure-amids und des Anilids mit den entspr. Derivaten der aus Oktahydro-perillen erhältlichen Säure trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein. Damit ist nachgewiesen, daß Oktahydro-perillen nichts anderes als Isohexyl-äthyl-äthanol ist.

d) Oxydation des Dihydro-perillens (Bildung von  $(CH_3)_2CH.[CH_2]_3.CO_2H$ ): Dihydro-perillen wurde fast in derselben Weise wie Hexahydro-perillen oxydiert und als Hauptfraktion eine Säure vom Sdp. 205—215° erhalten.

Die Mischschmelzpunkte der Derivate (Anilid, Schmp. 74°; Amid, Schmp. 100—101°; *p*-Brom-phenacylester, Schmp. 74°; *p*-Phenyl-phenacylester, Schmp. 75°) mit den entspr., synthetisch aus  $(CH_3)_2CH.[CH_2]_3.CO_2H$  erhaltenen Derivaten waren nicht erniedrigt.

e) Oxydation des Perillens mit Chamäleon-Lösung und Ozon (Aufklärung der Doppelbindung des Perillens): Perillen wurde in der Wärme mit Chamäleon-Lösung oxydiert und als saure Substanzen Bernsteinsäure sowie Essigsäure (als *p*-Brom-phenacylester) durch Mischprobe identifiziert. Wie bereits erwähnt, ist Dihydro-perillen ein  $\beta$ -Isohexyl-furan; es wurde erkannt, daß Perillen in der Isohexylgruppe eine Doppelbindung besitzt.

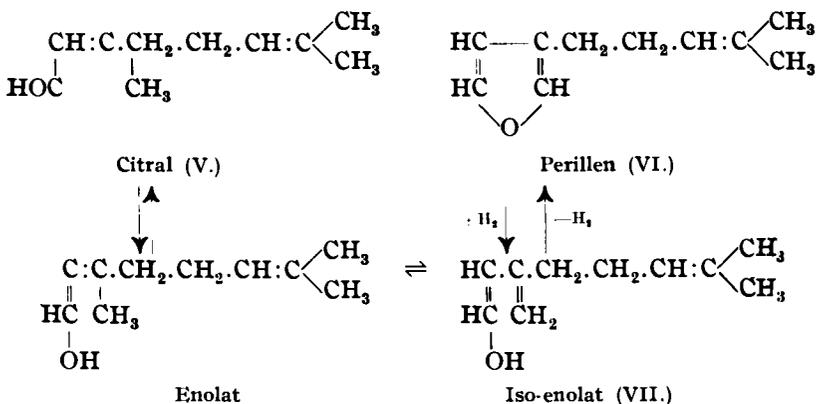
Zur Ermittlung der Stellung der Doppelbindung versuchten wir, Perillen durch Ozon zu spalten und erhielten dabei Aceton. Es wurde als Aceton-*p*-nitro-phenylhydrazon und als Aceton-2.4-dinitro-phenylhydrazon gefaßt. Ferner wurden an sauren Verbindungen Bernsteinsäure und eine saure Substanz als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 201° isoliert, die Fehling'sche Lösung reduziert. Diese konnte mit der synthetischen Säure noch nicht verglichen werden, stimmt aber nach der Analyse mit Bernsteinsäure-halbaldehyd überein.

Daß durch Ozonspaltung Aceton entsteht, weist darauf hin, daß Perillen in der Seitenkette die Atomgruppe  $\left. \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right\} C = CH -$  hat; es besitzt daher die Konstitution VI.

Diese Formel erklärt, daß es optisch inaktiv ist und kein asymmetrisches Kohlenstoffatom hat, ferner, daß sich bei der Spaltung mit Ozon Bernsteinsäure-halbaldehyd und Bernsteinsäure bilden und durch Oxydation des Perillens mit Chamäleon-Lösung Essigsäure und Bernsteinsäure. Wie bereits erwähnt, findet sich in *Perilla citriodora* Makino

<sup>4)</sup> Wallach, A. 296, 128 [1897].

neben Perillen eine große Menge Citral (V). Wenn nun die Aldehydgruppe des Citrals in die Enol-Form übergeht, so kann man sich vorstellen, daß die sehr unbeständige Allen-Doppelbindung unter Isomerisierung nach der konjugierten Stellung wandert und in VII übergeht, ferner, daß VII in Perillen übergeht, wenn gleichzeitig eine Dehydrierung vorgenommen wird, umgekehrt jedoch Perillen über VII in Citral, wenn gleichzeitig mit der Spaltung des Furankerns des Perillens 1 Mol. Wasserstoff addiert wird.



Diese Schlußfolgerungen weisen auf die Möglichkeit hin, daß man aus Citral Perillen synthetisieren oder umgekehrt aus Perillen Citral ableiten kann, und beleuchten die gegenseitigen, innigen Beziehungen der beiden Substanzen im Pflanzenorganismus.

### Beschreibung der Versuche.

#### Isolierung des Perillens.

Remonjiso (*Perilla citriodora* Makino) wurde in der Blütezeit geerntet; die vom unteren Teil der Stengel befreiten luftgetrockneten Anteile wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen und das ätherische Öl gesammelt.

Zur Extraktion des Perillens aus dem ätherischen Öl wurde dieses, um das Citral zu entfernen, mit Natriumbisulfid-Lösung geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert. Aus 100 g wurden folgende Fraktionen erhalten:

I) Sdp. <sub>25</sub> 90—100° .....	49 g.	IV) Sdp. <sub>25</sub> über 130° .....	6 g.
II) „ 100—120° .....	5 g.	V) Rückstand .....	31.0 g.
III) „ 120—130° .....	9 g.		

Fraktion I wurde wiederholt rektifiziert; sie stellt eine farblose, durchsichtige, mild duftende Flüssigkeit dar:  $d_4^{20}$  0.6017,  $n_D^{21}$  1.47053,  $[\alpha]_D : 0^\circ$ , Sdp.<sub>25</sub> 93°, Sdp.<sub>760</sub> 185—186°.

In alkohol. Lösung gibt es mit Eisenchlorid nur eine geringe Gelbfärbung. Die Eisessig-Lösung gibt mit konz. Schwefelsäure eine schön kirschrote Färbung, während die in Essigsäure-anhydrid zuerst violett-schwarz, später

schwarz wird. Die Eisessig-Lösung nimmt stark Brom auf und die Lösung in Aceton entfärbt Permanganat. Werden 5 g Perillen mit 15 g alkohol. Ammoniak 3 Stdn. im Rohr auf 200° erhitzt, so erhält man nach Entfernung des überschüss. Ammoniaks eine schöne purpurrote Fichtenspan-Reaktion; die Pyrrolreaktion ist also positiv.

#### Katalytische Reduktion des Perillens bei gewöhnlichem Druck (Bildung von Dihydro-perillen).

13.46 g Perillen in 15 ccm Eisessig wurden bei Gegenwart von wenig Platinschwarz hydriert; nach glatter Aufnahme von 2200 ccm Wasserstoff war die Reaktion beendet (ber. 1 Mol. = 1988 ccm). Das Produkt wurde neutralisiert, mit Äther extrahiert, der Auszug mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Das Destillat war farblos und klar; sein Geruch unterschied sich deutlich von dem des ursprünglichen Öls. Sdp. 182°,  $d_4^{22}$  0.8852,  $n_D^{22}$  1.45762.

0.1186, 0.1194 g Sbst.: 0.3450, 0.3451 g CO<sub>2</sub>, 0.1118, 0.1090 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 78.86, H 10.60.

Gef. „ 79.33, 78.80, „ 10.56, 10.23.

#### Katalytische Reduktion des Perillens bei gewöhnlichem Druck (Bildung von Hexahydro-perillen).

24.4427 g Perillen in 30 ccm Eisessig wurden nach Zusatz von 10 ccm 2-proz. Palladiumchlorid-Lösung bei gewöhnlichem Druck hydriert; in 4 Stdn. wurden etwa 3 Mol. Wasserstoff = 10988 ccm (ber. 10939 ccm) aufgenommen. Das Produkt wurde wie oben aufgearbeitet und bei vermindertem Druck fraktioniert:

I) Sdp. <sub>25</sub>	80°	1.75 g.	III) Sdp. <sub>25</sub>	85—90°	2.25 g.
II) Sdp. <sub>25</sub>	80—85°	1.50 g.	IV) Sdp. <sub>25</sub>	90—100°	13.50 g.

Die Fraktionen III und IV wurden vereinigt, abermals destilliert und die Hauptfraktion vom Sdp.<sub>10</sub> 86—87° als farblose, wohlriechende Flüssigkeit erhalten.

I) Sdp. <sub>10</sub>	80—86°	3.2 g.	II) Sdp. <sub>10</sub>	86—87°	9.1 g.
			III) Sdp. <sub>10</sub>	87—90°	1.5 g.

Die Substanz gibt keine Vanillin-Salzsäure- und Fichtenspan-Reaktion, mit Eisessig-Schwefelsäure tritt eine deutliche rotbraune, mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure eine kirschrote Färbung auf.  $d_4^{20}$  0.87363,  $n_D^{21}$  1.436226; M.-R. 46.88 (Theorie 47.82).

0.0976 g Sbst.: 0.2655 g CO<sub>2</sub>, 0.1055 H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 76.85, H 12.91. Gef. C 76.57, H 12.48.

#### Katalytische Reduktion des Perillens unter Druck (Bildung des Oktahydro-perillens).

10 g Perillen in 10 ccm Eisessig wurden bei Gegenwart von 1 g Platin-oxyd nach Skita unter einem Druck von 35 lbs hydriert. In etwa 3 Stdn. waren 4 Mol. Wasserstoff aufgenommen, aber die Reaktion ging weiter, und erst nachdem im ganzen in 9½ Stdn. 6062 ccm Wasserstoff aufgenommen worden waren, blieb sie stehen (für 4 Mol. ber. 5968 ccm). Das Produkt wurde wie oben behandelt und destilliert.

I) Sdp. <sub>4</sub>	80°	2.2 g.	II) Sdp. <sub>4</sub>	80—93°	6.3 g.	III) Rückstand.
----------------------	-----	--------	-----------------------	--------	--------	-----------------

Bei der abermaligen Destillation der Fraktion II wurde eine Fraktion von etwa 0.7 g (Sdp.<sub>4</sub> 90—91°; 212—213°/760 mm;  $d_4^{20}$  0.85568,  $n_D^{20}$  1.43264) erhalten.

0.1557 g Sbst.: 0.4289 g CO<sub>2</sub>, 0.1937 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 75.88, H 14.02. Gef. C 75.25, H 13.94.

Oxydation des Oktahydro-perillens mit Chromsäure.

3 g der durch Reduktion von Perillen unter Druck erhaltenen Substanz vom Sdp.<sub>4</sub> 90—91° wurden in 25 ccm Eisessig gelöst, dann unter Zusatz von 3 g Chromsäure in kleinen Portionen auf dem Wasserbade bei 70—80° verrührt und eine Nacht stehen gelassen.

Nach dem Verdünnen wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht, der nicht angegriffene Anteil durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und der Rest durch Eindampfen konzentriert; beim Ansäuern mit Schwefelsäure schied sich ein charakteristisch nach Fettsäuren riechendes Öl ab. Es wurde mit Kochsalz versetzt, mit Äther geschüttelt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert. Ausbeute 1 g vom Sdp.<sub>2-3</sub> 117—118°;  $d_4^{20}$  0.91058.

0.1288 g Sbst.: 0.3309 g CO<sub>2</sub>, 0.3308 g H<sub>2</sub>O. — 0.1514 g Sbst. verbraucht. 8.75 ccm  $n_{10}$ -NaOH (Phenolphthalein).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.CO<sub>2</sub>H. Ber. C 69.71, H 11.71, Mol.-Gew. 172.21.

Gef. „ 70.07, „ 11.75, „ 173.03.

Amid der durch Oxydation erhaltenen Säure: 1.5 g Säure wurden mit 10 g Thionylchlorid vermischt und nach 1-täg. Stehenlassen der Überschuß des Chlorids bei gewöhnlichem Druck abdestilliert; das Säurechlorid ging unter 3.5 mm bei 117—118° über (Ausbeute 1 g). Es wurde in trockenem Äther gelöst, trocknes Ammoniakgas eingeleitet und mit Wasser geschüttelt. Nach Entfernen des Äthers unter vermindertem Druck blieben Nadeln vom Schmp. 65°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton erhöhte sich der Schmp. auf 88°.

3.518 mg Sbst.: 9.097 mg CO<sub>2</sub>, 3.567 mg H<sub>2</sub>O. — 3.410 mg Sbst.: 0.228 ccm N (11°, 755 mm); 3.770 mg Sbst.: 0.258 ccm N (10.5°, 754 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 70.11, H 12.36, N 8.18.

Gef. „ 70.52, „ 11.35, „ 7.98, 8.18.

Anilid der durch Oxydation erhaltenen Säure: Etwa 1 g des oben beschriebenen Chlorids vom Sdp.<sub>3,5</sub> 117—118° wurde in etwa 3 g eiskühletes Anilin eingetropft. Das feste Reaktionsprodukt wurde mit verd. Salzsäure gut gewaschen, das unlösliche Anilid abgesaugt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 68°.

3.685, 3.465 mg Sbst.: 10.500, 9.880 mg CO<sub>2</sub>, 3.300, 3.115 mg H<sub>2</sub>O. — 5.210 mg Sbst.: 0.263 ccm N (12.5°, 760 mm); 5.460 mg Sbst.: 0.277 ccm N (13.0°, 763 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>ON. Ber. C 77.67, H 10.19, N 5.67.

Gef. „ 77.71, 77.77, „ 10.02, 10.06, „ 6.05, 6.07.

Synthese verschiedener Isocaprinsäuren und ihrer Derivate.

1) Isoheptyl-methyl-essigsäure.

Isoheptyl-methyl-malonsäure-äthylester: Aus 5.8 g Isoheptyl-malonsäure, nach Levene und Allen<sup>5)</sup> erhalten, 1 g Natrium und 13 g

<sup>5)</sup> Journ. biol. Chem. 27, 446 [1916].

Alkohol sowie 5 g Jodmethyl wurden 4.4 g Isoheptyl-methyl-malonsäure-äthylester vom Sdp.<sub>4</sub> 140—145° und  $d_4^{20}$  0.95129 erhalten.

Isoheptyl-methyl-malonsäure: 3 g des Esters wurden mit 30 ccm 10-proz. alkohol. Kali verseift und 1.9 g Isoheptyl-methyl-malonsäure vom Schmp. 126° erhalten.

3.475, 4.635 mg Sbst.: 7.815, 10.390 mg CO<sub>2</sub>, 2.880, 3.810 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.08, H 9.32.

Gef. „, 61.34, 61.14, „, 9.27, 9.20.

Isoheptyl-methyl-essigsäure: 1.5 g Isoheptyl-methyl-malonsäure lieferten unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung durch Erhitzen 1.4 g Isoheptyl-methyl-essigsäure vom Sdp.<sub>2</sub> 114—117° und  $d_4^{20}$  0.90747.

Isoheptyl-methyl-essigsäure-chlorid: Die Einwirkung von 10 g Thionylchlorid auf 0.8 g der Säure ergab etwa 0.8 g Isoheptyl-methyl-essigsäure-chlorid vom Sdp.<sub>1.5</sub> 75°.

Isoheptyl-methyl-essigsäure-amid: Aus 0.4 g Isoheptyl-methyl-essigsäure-chlorid wurden etwa 0.3 g Amid erhalten; aus Aceton umkrystallisiert: Schmp. 93.5°.

3.710 mg Sbst.: 9.525 mg CO<sub>2</sub>, 4.070 mg H<sub>2</sub>O. — 3.645 mg Sbst.: 0.257 ccm N (26°, 761 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 70.11, H 12.36, N 8.18.

Gef. „, 70.02, „, 12.72, „, 8.06.

Isoheptyl-methyl-essigsäure-anilid: Aus etwa 0.3 g des Chlorids dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 93°.

3.440 mg Sbst.: 9.836 mg CO<sub>2</sub>, 3.180 mg H<sub>2</sub>O. — 4.370 mg Sbst.: 0.213 ccm N (25.5°, 761 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>ON. Ber. C 77.69, H 10.19, N 5.68.

Gef. „, 77.93, „, 10.34, „, 5.58.

## 2) Isoamyl-propyl-essigsäure.

Isoamyl-*n*-propyl-malonsäure-äthylester stellt ein Öl dar, das durch Einwirkung von 20 g Propyl-malonester, 2.6 g Natrium und 25 g Alkohol auf 16 g Isoamyl-bromid erhalten wurde. Die fraktionierte Destillation ergab:

I) Sdp.<sub>4</sub> 115—135° 0.6 g, III) Sdp.<sub>4</sub> 137—138° 11.2 g.

II) Sdp.<sub>4</sub> 135—137° 1.4 g, IV) Sdp.<sub>4</sub> 138—140° 1.4 g.

V) Öl-Rückstand 1.4 g.

Darauf wurde zunächst Isoamyl-malonsäure-ester<sup>6)</sup> hergestellt und die Propylgruppe eingeführt, wodurch das gleiche Öl vom Sdp.<sub>4</sub> 137—138° erhalten wurde;  $d_4^{20}$  0.95215.

Isoamyl-*n*-propyl-malonsäure: 11.2 g Isoamyl-*n*-propyl-malonsäure-äthylester wurden mit 15 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge verseift und durch Umkrystallisieren aus Alkohol 7.2 g sternförmig gruppierte Blättchen erhalten. Schmp. 150°.

4.655, 3.910 mg Sbst.: 10.395, 8.720 mg CO<sub>2</sub>, 3.690, 3.070 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.08, H 9.32.

Gef. „, 60.90, 60.82, „, 8.87, 8.78.

<sup>6)</sup> Paal u. Hoffmann, B. 23, 1496 [1890].

Isoamyl-*n*-propyl-essigsäure: Aus 4.0 g Isoamyl-*n*-propylmalonsäure wurde CO<sub>2</sub> durch Erhitzen abgespalten und durch Destillation unter vermindertem Druck etwa 2.0 g Isoamyl-*n*-propyl-essigsäure vom Sdp.<sub>4</sub> 117—119° und  $d_4^{20}$  0.905996 erhalten.

Isoamyl-*n*-propyl-essigsäure-chlorid: Durch Einwirkung der 10-fachen Menge Thionylchlorid auf 1.3 g Isoamyl-propyl-essigsäure wurden 1.2 g Chlorid vom Sdp.<sub>4</sub> 83—84° erhalten.

Isoamyl-*n*-propyl-essigsäure-amid: Aus 0.6 g Isoamyl-propylacetylchlorid in üblicher Weise gewonnen. Es wurde aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 118°.

3.700, 3.554 mg Sbst.: 9.540, 9.130 mg CO<sub>2</sub>, 4.045, 3.895 mg H<sub>2</sub>O. — 3.55 mg Sbst.: 0.240 ccm N (12°, 759 mm); 3.210 mg Sbst.: 0.227 ccm N (12°, 759 mm); 3.750 mg Sbst.: 0.270 ccm N (13°, 762 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 70.11, H 12.36, N 8.36.  
Gef. „, 70.32, 70.06, „, 12.23, 12.26, „, 8.09, 8.46, 8.62.

Isoamyl-*n*-propyl-essigsäure-anilid: Das Chlorid wurde in üblicher Weise in das Anilid übergeführt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 87.5°.

3.507 mg Sbst.: 9.990 mg CO<sub>2</sub>, 2.230 mg H<sub>2</sub>O. — 6.040 mg Sbst.: 0.293 ccm N (10.5°, 760 mm); 4.055 mg Sbst.: 0.198 ccm N (11°, 760 mm); 3.845 mg Sbst.: 0.198 ccm N (26.5°, 761 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>ON. Ber. C 77.69, H 10.19, N 5.67.  
Gef. „, 77.69, „, 10.30, „, 5.84, 5.87, 5.88.

### 3) 1.2.5-Trimethyl-heptylsäure.

β-Isoamyl-β-methyl-isobernsteinsäure-äthylester: 5-Jod-2-methyl-hexan<sup>7)</sup> ist das Jodierungsprodukt der durch Kondensation nach Grignard aus Isoamylbromid und Acetaldehyd erhaltenen Verbindung. 41.7 g 5-Jod-2-methyl-hexan, 50 g Alkohol, 4.3 g Natrium und 30 g Malonsäure-äthylester wurden umgesetzt und das erhaltene Öl fraktioniert:

I) Sdp.<sub>5-6</sub> 90—125° 4.25 g, II) Sdp.<sub>5-6</sub> 125—135° 3.70 g,  
III) Sdp.<sub>5-6</sub> 135—145° 14.40 g.

Fraktion III wurde wieder destilliert.

I) Sdp.<sub>4</sub> bis 125° 1.2 g, III) Sdp.<sub>4</sub> 130—135° 10.0 g ( $d_4^{20}$  0.95900),  
II) Sdp.<sub>4</sub> 125—130° 1.1 g, IV) Sdp.<sub>4</sub> 135—140° 0.8 g,  
V) Rückstand 0.3 g.

β-Isoamyl-α,β-dimethyl-isobernsteinsäure-äthylester: 9 g β-Isoamyl-β-methyl-isobernsteinsäure-ester wurden mit 1 g Natrium, 15 ccm Alkohol und 5 g Jodmethyl umgesetzt und das Reaktionsprodukt fraktioniert:

I) Sdp.<sub>4</sub> bis 135° 1.6 g, II) Sdp.<sub>4</sub> 135—140° 4.8 g,  
III) Sdp.<sub>4</sub> über 140° 2.25 g.

Fraktion II wurde wieder destilliert. Sdp.<sub>2</sub> 113—116°;  $d_4^{20}$  0.96011.

β-Isoamyl-α,β-dimethyl-isobernsteinsäure: 4.8 g des beschrieb. Isobernsteinsäure-esters wurden verseift und Krystalle vom Schmp. 115°

<sup>7)</sup> Rohn, A. 190, 313 [1878].

erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolzen sie bei 117—118°; Ausbeute: 3 g.

3.705, 3.742 mg Sbst.: 8.165, 8.235 mg CO<sub>2</sub>, 3.100, 3.060 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.08, H 9.32.

Gef. „ 60.10, 60.02, „ 9.36, 9.15.

Da zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde, ist eine Nachprüfung erforderlich, die wir uns vorbehalten. Die folgenden Derivate sind aber erwartungsgemäß entstanden.

1.2.5-Trimethyl-*n*-heptylsäure: Durch Erhitzen von 1.2 g der oben angegebenen Isobernsteinsäure wurde Kohlensäure abgespalten. Das Reaktionsprodukt wurde bei vermindertem Druck destilliert. Ausbeute: 0.6 g. Sdp.<sub>3</sub> 120°, Sdp.<sub>760</sub> 240°;  $d_4^{20}$  0.90934.

1.2.5-Trimethyl-*n*-heptylsäure-amid: 0.6 g 1.2.5-Trimethyl-*n*-heptylsäure wurden ins Säurechlorid vom Sdp.<sub>1</sub> 50—52° übergeführt, das Amid dargestellt und aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 109—110°.

3.663 mg Sbst.: 9.420 mg CO<sub>2</sub>, 4.120 mg H<sub>2</sub>O. — 3.420 mg Sbst.: 0.245 ccm N (24°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 70.11, H 12.36, N 8.18.

Gef. „ 70.14, „ 12.60, „ 8.21.

#### 4) $\beta$ -Isoamyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure.

Zuerst wurde Isoamyl-äthyl-carbinol (Sdp. 165—166°) durch Einwirkung von Isoamylbromid auf Propionaldehyd nach Grignard dargestellt und darauf mit Br und P in Isoamyl-äthyl-methylbromid übergeführt und fraktioniert:

I) Sdp. bis 173° 0.70 g. III) Sdp. 175—177° 4.15 g.

II) Sdp. 173—175° 1.35 g. IV) Sdp. 177—180° 2.80 g.

V) wenig Rückstand.

Fraktion III enthielt 38.37 (ber. 41.39) % Br. Nach wiederholter Bromierung und Fraktionierung wurde eine Hauptfraktion vom Sdp. 179—185° gewonnen.

0.1754 g Sbst.: 0.1632 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>Br. Ber. Br 41.39. Gef. Br 39.66.

Wegen des zu niedrigen Br-Gehalts bromierten wir ein drittes Mal und erhielten eine Fraktion vom Sdp. 180—187°. 6.6 g davon wurden mit 0.8 g Na, 10 ccm Alkohol und 5.7 g Malonester auf dem Wasserbade erwärmt und 4 g  $\beta$ -Isoamyl- $\beta$ -äthyl-isobernsteinsäure-ester als Öl vom Sdp.<sub>4</sub> 119 bis 124°,  $d_4^{20}$  0.95825 erhalten.

$\beta$ -Isoamyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure: 4 g des Isobernsteinsäure-esters wurden in üblicher Weise verseift und die freie Säure auf 210° erhitzt, um CO<sub>2</sub> abzuspalten. Das Produkt wurde schließlich im Vakuum destilliert; es stellt eine Flüssigkeit vom Sdp.<sub>4</sub> 120—121°,  $d_4^{20}$  0.91478 dar. Ausbeute etwa 2 g.

$\beta$ -Isoamyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure-chlorid: 1.6 g  $\beta$ -Isoamyl-äthyl-propionsäure wurden mit der 10-fachen Menge Thionylchlorid 2 Tage stehen gelassen und das Säurechlorid wie üblich dargestellt; es bildet ein Öl vom Sdp.<sub>15</sub> 90—91° (1.5 g).

$\beta$ -Isoamyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure-amid und -anilid: Durch Einwirkung von Ammoniak auf 0.8 g des Säurechlorids in 20 ccm Äther wurde das Säureamid dargestellt und aus Aceton umkrystallisiert; Schmp. 56° (0.5 g).

3.550 mg Sbst.: 9.180 mg CO<sub>2</sub>, 3.920 mg H<sub>2</sub>O. — 5.130 mg Sbst.: 0.387 ccm N (32°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 70.11, H 12.38, N 8.18.

Gef. „ 70.52, „ 12.36, „ 8.44.

Das Anilid wurde durch Eintropfen von 0.8 g des Säurechlorids in 2 g eiskaltes Anilin krystallisiert erhalten. Nach Umlösen aus Alkohol schmolz es bei 50—51°.

3.505 mg Sbst.: 9.960 mg CO<sub>2</sub>, 3.145 mg H<sub>2</sub>O. — 8.090 mg Sbst.: 0.392 ccm N (33°, 760 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>ON. Ber. C 77.67, H 10.19, N 5.68.

Gef. „ 77.50, „ 10.04, „ 5.141.

### 5) Isohexyl-äthyl-essigsäure.

Isohexyl-äthyl-malonsäure-äthylester: Eine Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm absol. Alkohol, die mit 15.8 g Äthyl-malonsäure-äthylester versetzt worden war, wurde mit 13.3 g (je 1 Mol.) Isohexylbromid<sup>8)</sup> 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, in üblicher Weise aufgearbeitet und fraktioniert destilliert:

I) Sdp.<sub>3</sub> bis 119° 1.5 g.                    II) Sdp.<sub>3</sub> 119—120° 7.6 g.  
III) Sdp.<sub>3</sub> über 120° 4.2 g.

Die Hauptfraktion vom Sdp.<sub>3</sub> 119—120° hat folgende Konstanten:  $d_{20}^{20}$  0.95695,  $d_4^{20}$  0.96044.

Isohexyl-äthyl-malonsäure: Durch Verseifung von 7.6 g des Esters wurden 6 g Säure erhalten, die aus absol. Alkohol wiederholt umkrystallisiert wurden. Schmp. 102°.

3.615 mg Sbst.: 8.095 mg CO<sub>2</sub>, 3.040 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.08, H 9.32. Gef. C 61.07, H 9.41.

Isohexyl-äthyl-essigsäure: 2 g Isohexyl-äthyl-malonsäure wurden auf 180—210° erhitzt und nach Abspaltung von CO<sub>2</sub> unter vermindertem Druck destilliert. Ausbeute etwa 1.5 g. Sdp.<sub>4</sub> 119°;  $d_{20}^{20}$  0.89549,  $d_4^{20}$  0.90649.

Isohexyl-äthyl-essigsäure-chlorid: 1.5 g der Säure wurden mit 15 g Thionylchlorid behandelt und das Produkt fraktioniert. Ausbeute etwa 1.5 g; Sdp.<sub>1.5</sub> 61°.

Isohexyl-äthyl-essigsäure-amid und -anilid: Etwa 0.6 g Chlorid wurden in Äther gelöst und trocknes Ammoniak-Gas eingeleitet; nach dem Auswaschen mit Wasser wurde der Äther durch Absaugen verdampft, wobei sich Krystalle abschieden, die, aus Aceton umkrystallisiert, bei 88° schmolzen.

3.790 mg Sbst.: 9.740 mg CO<sub>2</sub>, 4.115 mg H<sub>2</sub>O. — 3.320 mg Sbst.: 0.242 ccm N (24.5°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. C 70.11, H 12.36, N 8.18.

Gef. „ 70.09, „ 12.15, „ 8.36.

<sup>8)</sup> Grignard u. Tissier, Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 108; Fournier, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 624.

0.8 g Chlorid wurden mit überschüssigem eisgekühlten Anilin vermischt; das feste Produkt wurde mit kalter verd. Salzsäure gut ausgewaschen, abgesaugt und die erhaltenen Krystalle wiederholt aus absolutem Alkohol umgelöst; Schmp. 67°.

3.680 mg Sbst.: 10.485 mg CO<sub>2</sub>, 3.430 mg H<sub>2</sub>O. — 4.170 mg Sbst.: 0.217 ccm N (23°, 753 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>ON. Ber. C 77.69, H 10.19, N 5.67.  
Gef. „ 77.70, „ 10.43, „ 5.97.

### Oxydation des Hexahydro-perillens.

(Bildung von Isohexyl-bernsteinsäure und Oxalsäure.)

Man ließ 2-proz. Chamäleon-Lösung zu 2 g Hexahydro-perillen in wäbr. Suspension auf kochendem Wasserbade tropfen und unterbrach die Oxydation nach etwa 10 Stdn., als die Geschwindigkeit der Entfärbung abnahm. Verbraucht wurden 975 ccm Chamäleon-Lösung (14.5 Atome Sauerstoff). Nach dem Entfernen des Mangandioxyd-hydrats und Einengen der Lösung auf dem Wasserbade wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz versetzt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Schicht wurde von der wäßrigen getrennt und mit 3-n. Ammoniak versetzt. Zu dieser wäbr. Lösung gab man Chlorcalcium-Lösung und zentrifugierte den Niederschlag ab. Das Calciumsalz wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz ausgesalzen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde abdestilliert und der Destillationsrückstand stehen gelassen. Es entstanden quadratische, mit Öl vermenigte Krystalle. Da die flüssige Substanz in Äther leichtlöslich war, konnte sie durch Behandeln mit Äther von den darin schwerlöslichen Krystallen getrennt werden. Die Krystalle schmolzen bei 100° und gaben mit Oxalsäure keine Schmelzpunktserniedrigung.

Der in Äther leicht lösliche Anteil krystallisierte nach 1—2-täg. Aufbewahren langsam. Aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, wurden feine Prismen vom Schmp. 74—76° erhalten.

Diese Säure ist leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem.

3.877 mg Sbst.: 8.45 mg CO<sub>2</sub>, 3.143 H<sub>2</sub>O. — 0.417 mg Sbst.: 4.587 mg Campher (Δ = 16°).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.3, H 8.90, Mol.-Gew. 202.  
Gef. „ 59.50, „ 9.70, „ 227 (nach Rast).

3.852 mg Sbst. verbraucht. 3.92 ccm n/10-NaOH.  
C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. NaOH 3.81.

Diese Säure bildet mit Kupferacetat einen grünen, mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag. Die Fluorescein-Reaktion ist positiv. Die Zinkstaubdestillation des Ammoniumsalses liefert ein campherartig riechendes Öl, das mit Ehrlichs Reagens eine rotviolette Färbung gibt.

Die vom oben erwähnten Calciumsalz abgetrennte ammoniakalische Mutterlauge wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers bildete der Rückstand ein stark sauer riechendes Öl. Beim Animpfen mit Bernsteinsäure entstanden keine Krystalle. Da es sich nur um eine geringe Menge handelte, wurde nur das Silbersalz dieser Säure als Niederschlag gefällt.

## Synthese der Isohexyl-bernsteinsäure.

(Vergleich der Konstanten mit Literaturangaben.)

Monochlor-essigester wurde auf Isohexyl-malonsäure-ester, dem Zwischenprodukt der Isohexyl-äthyllessigsäure-Synthese, einwirken gelassen, der erhaltene Ester der 3-basischen Säure verseift und durch Erhitzen Kohlensäure abgespalten. Diese Säure wurde aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält dadurch eine Substanz mit einem etwas höheren Schmelzpunkt, als Longinow angibt. Durch Destillation dieser Säure bei vermindertem Druck wird das Säure-anhydrid vom Schmp. 46° erhalten.

In der folgenden Tabelle sind die Literaturangaben über die zu dieser Synthese gebrauchten Substanzen und Zwischenprodukte und unsere Versuchsergebnisse gegenübergestellt.

Substanz	Literatur	Konstanten	Versuchsergebnisse der Verff.
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .....		Sdp. 108—108.5°	Sdp. 106—107°
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ .....	—	Sdp. 92—93°	Sdp. 91—95°
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{OH}$ .....	Grignard u. Tissier, Compt. rend. Acad. Sciences <b>184</b> , 108; Fournier, Bull. Soc. chim. France [3] <b>35</b> , 624.	Sdp. 147—148°	Sdp. 147—148°
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ .....	Fournier, Bull. Soc. chim. France [3] <b>35</b> , 624.	Sdp. 143—145°	Sdp. 143—145°
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ .....	Levene u. Allen, Journ. biol. Chem. <b>27</b> , 451.	Sdp. <sub>11</sub> 137° (korr.)	Sdp. <sub>11</sub> 136—139°
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Longinow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. <b>47</b> , 1138 [1915] (C. <b>1916</b> I, 1054).	Sdp. <sub>9</sub> 172°	Sdp. <sub>9</sub> 170—173°
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .....	Longinow	Schmp. 141°	Schmp. 145°
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .....	Longinow	Schmp. 73—74°	Schmp. 78°
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_3 \cdot \begin{array}{l} \text{CH} \quad \text{CO} \\   \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CO} \quad \text{O} \end{array}$ .....	—	—	Schmp. 46°

## Oxydation des Dihydro-perillens.

(Bildung von Isoheptylsäure und Oxalsäure.)

Eine Suspension von 10 g Dihydro-perillen in wenig Wasser wurde bei 70—80° unter Umrühren und Zutropfen von etwa 5000 ccm einer 2-proz. Chamäleon-Lösung (28 Äquival.) oxydiert. Die Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert und der Auszug in 5-proz. Ammoniak gelöst.

Die aus dem Calciumsalz frei gemachte Säure wurde stehen gelassen, wobei sie geringe Mengen in Äther schwerlöslicher Krystalle vom Schmp. 100° abschied, die mit Oxalsäure keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

Die ammoniakalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz versetzt und mit Äther geschüttelt. Der Äther-Rest (etwa 0.7 ccm) war eine stark nach Schweiß riechende Flüssigkeit. Die Ausbeuten aus 3 Versuchen wurden vereinigt und wiederholt destilliert. Zuletzt wurden die folgenden Fraktionen erhalten:

A) Sdp. 195—205° 0.3 g, B) Sdp. 205—215° 1.4 g.

Aus Fraktion A wurde in üblicher Weise das Säurechlorid dargestellt und dieses durch Eintragen in eisgekühltes Anilin in das feste Anilid übergeführt, das man wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte; Schmp. 77°.

Aus einem Teil der Fraktion B wurde das Säureamid vom Schmp. 101° dargestellt, während der andere Teil zur Herstellung von Phenacyl-ester usw. verwendet wurde. Etwa 1 ccm der Flüssigkeit B wurde mit Kaliumcarbonat-Lösung neutralisiert und gut getrocknet. 100 mg davon wurden mit 165 mg *p*-Brom-phenacylbromid und etwas Alkohol vermischt, 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und das abgeschiedene Bromkalium abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrats schieden sich Platten ab, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bei 74° schmolzen. In gleicher Weise wurde dieselbe Menge mit *p*-Phenyl-phenacylbromid umgesetzt und das Reaktionsprodukt aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert; Schmp. 75°.

Bei der Mischprobe der so erhaltenen Säure-Derivate mit den entsprechenden synthetischen Produkten, ergab sich keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

Da sich in der Literatur keine Angaben über die *p*-Brom-phenacyl- und *p*-Phenyl-phenacyl-ester der Essigsäure vorfanden, wurden diese analysiert.

A) *p*-Brom-phenacyl-ester der Essigsäure. Schmp. 76—77°.

3.740 mg Sbst.: 7.530 mg CO<sub>2</sub>, 2.035 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 55.05, H 5.85. Gef. C 54.91, H 6.09.

B) *p*-Phenyl-phenacyl-ester der Essigsäure. Schmp. 77°.

3.660 mg Sbst.: 10.450 mg CO<sub>2</sub>, 2.505 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.67, H 7.48. Gef. C 77.87, H 7.66.

### Oxydation des Perillens mit Chamäleon-Lösung.

(Bildung von Bernsteinsäure und Essigsäure.)

Eine wäßr. Suspension von 5 g Perillen wurde in einem mit Kühler und Thermometer versehenen 4-Hals-Kolben bei 70—80° unter Umrühren mit 2500 ccm einer 2-proz. Chamäleon-Lösung tropfenweise versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, die in Äther unlöslichen Anteile abgesaugt und die Waschflüssigkeit vom Mangandioxyd-hydrat sowie das Filtrat zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure angesäuert, mit Äther geschüttelt und der Äther nach dem Trocknen eingedampft. Die Flüssigkeit, die stark nach Säure roch, bildete beim Stehenlassen Krystalle, die nach dem Abfiltrieren aus Wasser umkrystallisiert wurden; Schmp. 184°. Auf Grund der Mischprobe handelte es sich um Bernsteinsäure (Schmp. 185°).

Die mit Ätzkali schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde zur Trockne gedampft und mit Alkohol extrahiert; 85 mg des Alkohol-Rückstandes und 250 mg *p*-Brom-phenacylbromid in alkohol. Lösung wurden 2 Stdn. erwärmt; das Filtrat vom abgeschiedenen Bromkalium lieferte nach dem Erkalten Platten; Schmp. 84—86°. Die Mischprobe mit Essigsäure-*p*-brom-phenacylester vom Schmp. 86° zeigte keine Veränderung.

#### Spaltung des Perillens durch Ozon.

I) Bildung von Aceton und Bernsteinsäure: 1.5 g Perillen wurden in Essigester gelöst und unter Abkühlung mit Wasser Ozon eingeleitet. Sobald sich der Ozon-Geruch bemerkbar machte, wurde unter Zusatz von 0.1 g Palladium-Kohle (etwa 40% Pd) hydriert. Etwa 450 ccm Wasserstoff wurden schnell aufgenommen; hernach wurde die Absorption allmählich langsamer. Als im ganzen 475 ccm Wasserstoff absorbiert waren, wurde die Reduktion unterbrochen und die Flüssigkeit abgesaugt. Das Filtrat wurde in einem Rektifizierapparat abdestilliert und der bis 68° destillierende Anteil in 2 Teile geteilt:

1) Eine Probe wurde mit etwas *p*-Nitro-phenylhydrazin und 1 ccm 10 proz. Essigsäure versetzt und eingedampft. Der Rückstand wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und orangefarbene Nadeln vom Schmp. 148° erhalten. Die Mischprobe dieser Substanz mit Aceton-*p*-nitro-phenylhydrazon schmolz ebenfalls bei 148°.

2) Eine andere Probe wurde mit etwas 2,4-Dinitro-phenylhydrazin und Essigsäure umgesetzt und durch dieselbe Behandlung orangegelbe Nadeln erhalten; Schmp. 128°. Bei der Mischprobe mit Aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 128° trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

Der über 68° destillierende Anteil wurde mit Kaliumcarbonat-Lösung versetzt und gut geschüttelt. Beim Eindampfen der braunen wäbr. Schicht entstanden Harze, die mit überschüss. 3-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt wurden. Nach 1-täg. Aufbewahren wurde abfiltriert, eingengt, mit Salzsäure angesäuert und in Essigester aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Essigester eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther behandelt; beim Einengen der äther. Lösung fielen geringe Mengen Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 185° schmolzen. Die Resorcin-Schwefelsäure-Reaktion war positiv, und die Mischprobe mit Bernsteinsäure zeigte den Schmp. 185°.

II) Trennung von Bernsteinsäure-halbaldehyd und Bernsteinsäure: In eine Lösung von 3 g Perillen in gereinigtem Essigester wurde 2 Tage Ozon eingeleitet und das Ganze, wie beschrieben, katalytisch reduziert. Die Reduktion wurde nach Verbrauch von etwa 220 ccm unterbrochen und der Essigester unter vermindertem Druck abdestilliert. Der gelbliche, sirupöse Rückstand war schwerlöslich in Äther und Petroläther und roch charakteristisch. Er wurde mit Sodalösung versetzt, der darin lösliche Teil wieder mit Salzsäure angesäuert, mit Essigester geschüttelt und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde der Ester verdampft, der Rückstand bei 0.003 mm destilliert, wobei 2—3 Tropfen Öl und im Seitenrohr Krystalle gewonnen wurden, die größtenteils verharzten.

Die Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 185°. Die Substanz gab mit Resorcin-Schwefelsäure Fluoreszenz.

Das übergegangene Öl ist wasserlöslich, reduziert Fehlingsche Lösung und reagiert sauer. Es wurde über das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon gereinigt. Orangefelbe Nadeln vom Schmp. 201°. Löslich in Ätzkali- und Natriumcarbonat-Lösung unter Dunkelrotfärbung.

2.997 mg Sbst.: 4.745 mg CO<sub>2</sub>, 0.947 mg H<sub>2</sub>O. — 3.356 mg Sbst.: 0.567 ccm N (14°, 762 mm).

HO<sub>2</sub>C·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH:N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 42.6, H 3.60.

Gef. „ 43.18, „ 3.54, N 19.65.

Zum Schlusse möchten wir den HHrn. Kasawara und Miyahara, die einen Teil der Analysen machten, sowie dem Nippon-Gakujutsushinkokai (Gesellschaft zur Förderung japanischer Wissenschaft), der einen Teil der Kosten dieser Untersuchung trug, unseren Dank aussprechen.

#### 447. M. Hessenland, G. Stephani und M. Leo: Über die Eigenschaften des nach dem Reizmittelverfahren mit Salzsäure gewonnenen Kiefern Balsams<sup>1)</sup>.

[Aus d. Technolog. Institut d. Handelshochschule Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 26. September 1936.)

Im Jahre 1933 begannen M. Hessenland<sup>2)</sup> und H. Kublun mit Versuchen, durch Anwendung chemischer Reizmittel eine Steigerung der Ausbeute an Coniferenbalsamen zu erzielen. Von den vielen Chemikalien, die an ostpreußischen Kiefern erprobt wurden, erwies sich 25-proz. Salzsäure sowohl des Preises, des hohen Ertrages und der Unschädlichkeit wegen als besonders geeignet. Aus diesem Grunde ging man im Jahre 1935 an die Durchführung des Verfahrens in ausgedehnterem Maßstabe. H. Splitter erzielte in der Kaporner Heide bei Königsberg (Pr.) mit 8557 Kiefern eine Gesamtausbeute von 18219 kg, d. h. durchschnittlich je Baum eine Ausbeute von 2.13 kg Harzbalsam.

Es ergab sich nun die Frage, ob der neue Balsam, der durch Reizung der frischen Wunde mit 25-proz. Salzsäure gewonnen wurde, demjenigen gleich sei, der ohne Anwendung eines Reizmittels ausfließt. Um einen Vergleich anstellen zu können, haben wir einige Stämme ohne Reizmittel geharzt und den Balsam gesondert aufgefangen.

Wir untersuchten von beiden Balsamen das Terpentingöl, das durch Wasserdampfdistillation gewonnen wurde, und die Harzsäuren, die bereits aus dem frischen Balsam beim Stehenlassen auskrystallisierten und durch Absaugen erhalten wurden.

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde bereits im Winter-Semester 1935/36 durchgeführt und in vorliegender Form am 19. März 1936 der Deutschen Forschungsgemeinschaft übersandt. Die Absicht war, sie zunächst noch weiter auszubauen. — Inzwischen sind die Veröffentlichungen von K. Kraft (A. 524, 1) und H. Wienhaus (B. 69, 2198 [1936]) erschienen, die mich mit Rücksicht auf meine Mitarbeiter veranlassen, die Arbeit schon jetzt bekanntzugeben.

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 48, 636 [1935].