

90. H. Raudnitz, K. Lanner und E. Deutschberger: Zur Konstitutionsermittlung des Ammoresinols.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 5. Februar 1937.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichteten wir über den oxydativen Abbau des Diacetyl-hexahydro-ammoresinols, bei dem es uns gelang, neben 2-Oxy-4-acetoxy-benzoessäure und β -Resorcylsäure Hexahydro-pseudo-jonon (2.6-Dimethyl-undecanon-(10)) und das Lacton der 3.7.11-Trimethyl-3-oxy-dodecan-carbonsäure-(I) zu isolieren. E. Späth, A. F. J. Simon und J. Lintner²⁾ erhielten dagegen beim Permanganat-Abbau des Diacetyl-hexahydro-ammoresinols eine Säure, der sie die Struktur einer 4.8.12-Trimethyl-tridecan-carbonsäure-(I) erteilten, auf deren Nachweis sie den Konstitutionsbeweis der aliphatischen Seitenkette des Ammoresinols stützten.

Wir haben bereits seinerzeit den Einwand erhoben, daß sich die Bildung einer aliphatischen Säure mit 17 C-Atomen, wie sie die 4.8.12-Trimethyl-tridecan-carbonsäure-(I) darstellt, aus der von Späth und Mitarbeitern für das Ammoresinol aufgestellten Konstitutionsformel nicht ohne weiteres ableiten läßt. Die Entstehung dieser Säure wird keineswegs verständlicher, wenn man, wie K. Kunz und L. Hoops³⁾ meinen, die der alkalischen Oxydation vorausgehende Öffnung des Cumarinringes berücksichtigt. Hingegen standen das von uns aufgefundene Hexahydro-pseudo-jonon (V) und das γ -Lacton einer Säure mit 16 C-Atomen (IV) mit der von Späth und Mitarbeitern aufgestellten Konstitutionsformel in bester Übereinstimmung.

Zur Klärung dieser von einander abweichenden Befunde haben wir Diacetyl-hexahydro-ammoresinol entsprechend der Vorschrift von Späth und Mitarbeitern²⁾ in 5-proz. Kalilauge unter Erwärmen gelöst und nach dem Verdünnen der Lösung mit einer 3-proz., 9 O-Atomen entsprechenden Kaliumpermanganat-Lösung bei Zimmertemperatur oxydiert. Hierbei erhielten wir eine Säure, deren Analyse und Äquivalentgewichtsbestimmung das Vorliegen einer aliphatischen Säure mit 16 C-Atomen bewies, der auf Grund unserer früheren Befunde die Konstitution einer 3.7.11-Trimethyl-dodecan-carbonsäure-(I) (III) und nicht wie Späth und Mitarbeiter meinen, einer 4.8.12-Trimethyl-tridecan-carbonsäure-(I) zukommt. Um diesen Befund noch weiter zu stützen, haben wir sowohl den Methyl- als auch den *p*-Brom-phenacyl-ester dargestellt, deren Analysen mit einer 3.7.11-Trimethyl-dodecan-carbonsäure-(I) in bester Übereinstimmung waren. Diese Säure bildet sich, wie man aus der Späthschen Formel des Hexahydro-ammoresinols (I) leicht ersieht, durch Weiteroxydation einer C₁₇- α -Keto-säure (II).

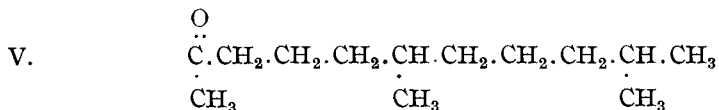
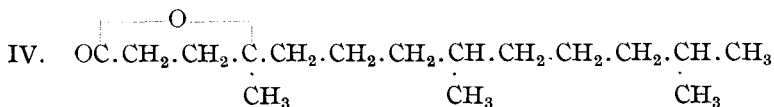
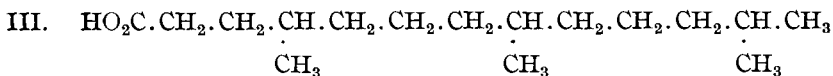
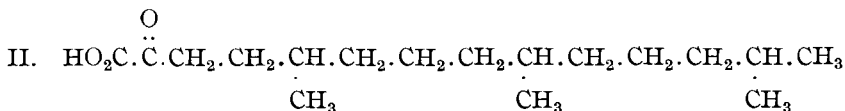
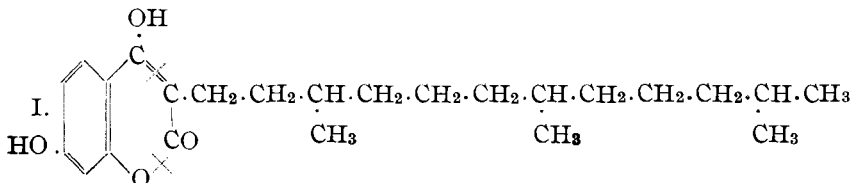
Nachstehende Formelbilder veranschaulichen den stufenweisen Abbau des Hexahydro-ammoresinols, wie er bei Anwendung von 9 O-Atomen in alkalischer, von 12 O-Atomen in Acetonlösung erzielt wird.

Zu unserer ersten Mitteilung hätten wir berichtend nachzutragen, daß Diacetyl-hexahydro-ammoresinol in Chloroform mit Tetranitro-methan eine bei Tageslicht deutlich wahrnehmbare Gelbfärbung zeigt, somit keine latente Doppelbindung besitzt.

Zum Schluß möchten wir unserem Bedauern Ausdruck geben, daß unser seinerzeitiger, sachlich begründeter Einwand von den HHrn. Späth

¹⁾ B. 69, 1956 [1936].²⁾ B. 69, 1656 [1936].³⁾ B. 69, 2174 [1936].

und Zajic⁴⁾ mit dem Vorwurf der Flüchtigkeit und Irrigkeit beantwortet wurde, da es wohl keines Hinweises bedarf, daß Ammoresinol in alkalischer Lösung in der 4-Oxy-cumarin- und nicht in der Benzotetronsäure-Form vorliegt.



Beschreibung der Versuche.

13 g Diacetyl-hexahydro-ammoresinol wurden unter Erwärmen in 500 ccm 5-proz. KOH gelöst, nach dem Abkühlen mit 750 ccm Wasser verdünnt und bei 15—20° mit 850 ccm 3-proz. KMnO₄-Lösung (= 9 O-Atome) tropfenweise unter Rühren versetzt. Nach beendeter Oxydation wurde vom Mangandioxydhydrat abgesaugt und mit kaltem Wasser gründlich nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit verd. Phosphorsäure vorsichtig angesäuert und ausgeäthert. Die gewaschene Ätherlösung wurde mit ätherischem Diazomethan versetzt. Nach 24-stdg. Stehenlassen schüttelte man die Äther-Lösung mit verd. Natriumcarbonat-Lösung aus. Die neutrale Äther-Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand im Hochvak. destilliert. Bei der Redestillation ging der Ester zwischen 120—125°/0.15 mm über.

4.640 mg Subst.: 12.82 mg CO₂, 5.25 mg H₂O.

C₁₇H₃₄O₂. Ber. C 75.47, H 12.68. Gef. C 75.35, H 12.66.

⁴⁾ B. 69, 2450 [1936].

Bei der Wiederholung der Oxydation wurde unter Weglassung der Methylierung die freie Säure gewonnen. Sie ging bei 140°/0.15 mm über.

4.830 mg Sbst.: 13.22 mg CO₂, 5.40 mg H₂O. — 137.5 mg Sbst. verbraucht. 5.3 ccm *n*/₁₀-NaOH.

C₁₆H₃₂O₂. Ber. C 74.93, H 12.58, Mol.-Gew. 256.
Gef. „, 74.65, „, 12.51, „, 259.

Von dieser Säure wurden 800 mg in 25 ccm Alkohol gelöst, mit *n*/₁₀-NaOH neutralisiert, mit einem Tropfen *n*/₁₀-HCl versetzt, so daß Lackmuspapier ganz schwach gerötet wurde, und mit der berechneten Menge *p*-Bromphenacyl-bromid 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Der Ester schied sich beim Erkalten ölig ab. Nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit wurde der Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen, aus dem er sich nach längerem Stehen im Eisschrank in glänzenden farblosen Blättchen abschied. Der *p*-Bromphenacylester schmolz bei etwa 25°.

4.730, 4.610 mg Sbst.: 10.98 mg CO₂, 3.45 mg H₂O, 18.73 mg AgBr.

C₂₄H₃₇O₃Br. Ber. C 63.55, H 8.22, Br 17.63.
Gef. „, 63.31, „, 8.16, „, 17.29.

91. Burckhardt Helferich und Otto Peters: Eine neue Ascorbinsäure-Synthese.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 9. Februar 1937.)

Die bisher veröffentlichten Ascorbinsäure-Synthesen gehen entweder von der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome aus, wie die Synthese nach Reichstein aus Sorbit über Sorbose zur *l*-Ascorbinsäure¹⁾. Diese Methode ist an die Gewinnung der entsprechenden Ketose, in diesem Fall der Sorbose und ihrer geeigneten Aceton-Derivate geknüpft. Oder es wird nach einer älteren Methode aus dem Oson des nächst-niederen Zuckers unter Anlagerung von Blausäure die um ein Kohlenstoffatom reichere Ascorbinsäure aufgebaut²⁾. Diese Methode ist allgemeinerer Anwendung fähig, gibt aber in den bis jetzt bekannten Fällen mäßige Ausbeuten.

Schon vor mehreren Jahren haben wir daher nach einem weiteren Weg zum Aufbau von Ascorbinsäuren gesucht und ihn in der folgenden Methode gefunden. Es lassen sich ganz allgemein Aldosen mit Glyoxylsäureester im alkalischen Medium so kondensieren, daß, vergleichbar der Benzoinkondensation des Benzaldehyds mittels Cyaniden, die um zwei Kohlenstoffatome reichere Ascorbinsäure entsteht. Die Abspaltung des Alkohols unter Bildung des inneren Lactons geht gleichzeitig vor sich (Formulierung A).

¹⁾ T. Reichstein u. A. Grüssner, Helv. chim. Acta **17**, 311 [1934].

²⁾ Haworth u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1419; T. Reichstein u. Mitarb., Helv. chim. Acta **16**, 561 [1933].