

Leichtes Maschinenöl (Raffinat) ..	14.8	Härteöl .....	10.8
Schweres Maschinenöl (Raffinat) .	13.7	Blankhärteöl .....	3.2
Dieselmotorenöl .....	9.7	Weißöl .....	1.9
Separatorenöl .....	0.9	Kühl- und Schneideöl .....	17.2
Transformatorenöl .....	1.7	Marineöl, gefettet .....	20.9
Turbinenöl .....	2.8	Staufferfett .....	24.1
Ächsenöl .....	20.3	Schmieröl-Naphthensäure .....	5.1
Krystallöl .....	1.4		

Die angegebene Methode ist noch ausbaufähig. Die bisherigen Ergebnisse lassen in Anbetracht der Haltbarkeit der Titerflüssigkeit sowie der Billigkeit und des guten Lösungsvermögens von Benzol eine Nachprüfung an umfangreicherem Material ratsam erscheinen. In bezug auf die Erfassung von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen soll die von dem einen von uns (K.) verfolgte Idee der maßanalytischen Bestimmung von Dien-Synthesen auch auf das Gebiet der Analyse von Kohlenwasserstoffen übertragen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung vorstehender Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

### 163. H. P. Kaufmann und K. KÜchler: Darstellung von Angelicasäure.

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.)  
(Eingegangen am 12. März 1937.)

Zu synthetischen Versuchen benötigten wir größere Mengen von Angelicasäure. Diese, aus römischem Kamillenöl und der Angelicawurzel gewonnen, gehört zu den teuersten organischen Präparaten (Preis für 1 g 50.— RM.). Wir versuchten daher, sie aus der in neuerer Zeit leichter zugänglichen Tiglinsäure (aus Holzteer gewonnen) herzustellen. Bisher konnte man wohl aus Angelicasäure durch Umlagerung die Tiglinsäure erhalten, der umgekehrte Vorgang war jedoch nicht möglich.

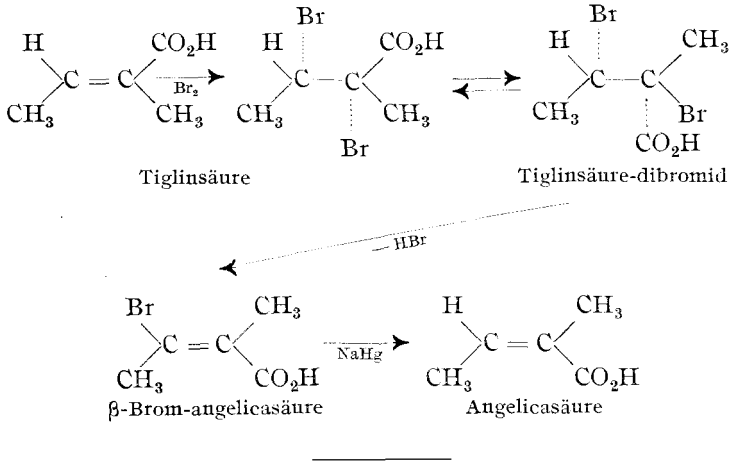
Tiglinsäure wird durch Bromierung in Tiglinsäure-dibromid<sup>1)</sup> verwandelt, die durch geeignete Bromwasserstoff-Abspaltung  $\beta$ -Brom-angelicasäure<sup>2)</sup> liefert. Als wir nun diese, in saurer (Zink und Eisessig) oder neutraler (Zink und Alkohol) Lösung entbromierten, entstand Tiglinsäure. Jedoch führte die alkalische Reduktion, insbesondere mit Natriumamalgam, zum Erfolg. Hier bildete sich in guter Ausbeute die gesuchte Angelicasäure<sup>3)</sup>.

Natriumamalgam, aus 50 Tln. Natrium und 800 Tln. Quecksilber bereitet, wird unter Kühlung langsam in ein Gemisch von 300 Tln. Wasser und 40 Tln.  $\beta$ -Brom-angelicasäure eingetragen. Man wartet, bis unter langsamem Umrühren das Natriumamalgam aufgebraucht ist. Beim Ansäuern scheidet sich die Angelicasäure vom Schmp. 45° aus. Aus der Mutterlauge kann durch Ausäthern noch eine beträchtliche Menge gewonnen werden. Ausb. 70% d. Th.

<sup>1)</sup> Fittig u. Pagenstecher, A. **195**, 122 [1879]; Wislicenus u. Pückert, A. **250**, 244 [1888]. <sup>2)</sup> Wislicenus u. Henze, A. **313**, 245 [1900].

<sup>3)</sup> vgl. auch Bornemann, Dissertat. Münster 1933.

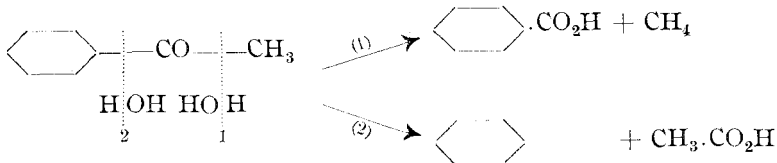
Unter Zugrundelegung der von P. Pfeiffer vertretenen Auffassung über die Konfiguration der beiden stereoisomeren Säuren läßt sich der Vorgang wie folgt formulieren:



#### 164. Gunther Lock und Erich Böck: Über die Spaltung von Ketonen mit Alkalien, I. Mittel.: Chlor-acetophenone.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]  
(Eingegangen am 11. März 1937.)

Methyl-phenyl-ketone können auf zweierlei Art Spaltung erleiden: erstens unter Bildung eines Methan-Derivates und einer Benzoesäure oder zweitens unter Bildung eines Benzol-Derivates und einer Fettsäure:



Eine glatte Spaltung von Acetophenon selbst ist noch nicht gelungen. K. Krekeler<sup>1)</sup> erhält durch Kochen mit Schwefelsäure Benzoesäure und Benzolsulfonsäure, also die aromatischen Bestandteile beider Spaltungsrichtungen, aber keinen aliphatischen Bestandteil, insbesondere keine Essigsäure. Im Gegensatz dazu gelingt in der Thiophen-Reihe die Spaltung mit Schwefelsäure nach Richtung (2): 2-Aceto-thiophen spaltet sich in Thiophensulfonsäure-(2) und Essigsäure<sup>1)</sup>. Ebenso verhalten sich homologe 2-Acylthiophene wie auch ein homologes Acetophenon; Methyl-benzyl-keton gibt Benzylsulfonsäure und Essigsäure<sup>2)</sup>. A. Klages und G. Lickroth<sup>3)</sup> erhalten durch Kochen von Acetophenon mit Phosphorsäure „etwas“ Benzoesäure, während im Falle von *ortho*- und insbesondere von *diortho*-Substitution mit Methylgruppen Spaltung nach Richtung (2), also unter Bildung von

<sup>1)</sup> B. **19**, 678 [1886]; E. Schleicher, B. **19**, 661 [1886].

<sup>2)</sup> K. Krekeler, B. **19**, 2623 [1886].

<sup>3)</sup> B. **32**, 1550 [1899].