

Lösung bei Gegenwart von etwas Methylalkohol methyliert. Schmp. des gebildeten Allo-bergaptens: 205—206°.

Das Filtrat F wurde eingedampft, im Hochvakuum destilliert und mehrmals aus Methylalkohol umgelöst. Dabei wurde eine Fraktion (0.113 g) erhalten, die roh bei 268—274° schmolz. Sie wurde in Essigester gelöst und der langsamen Verdunstung überlassen. Dabei schieden sich Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Essigester bei 276—278° (Vak.-Röhrchen) schmolzen und im Gemisch mit natürlichem BergaptoI keine Depression ergaben. Durch Methylierung mit Diazomethan entstand reines Bergapten (Mischprobe).

Iso-bergapten.

0.3 g BergaptoI wurden in 6.67 ccm 5-proz. wäßriger KOH gelöst, auf 40° erwärmt, mit 0.36 ccm Dimethylsulfat versetzt und 15 Min. kräftig geschüttelt. Dann wurden weitere 6.67 ccm der Lauge zugefügt und 2½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand zunächst bei 1 mm destilliert, dann bei 140—160° (Luftbad) und 0.03 mm redestilliert. Das Rohprodukt (47 mg) wurde 2-mal aus Methylalkohol umgelöst und schmolz bei 180—190°. Nun wurde im Hochvakuum sublimiert, aus Essigester-Äther unter Druck umgelöst und dieser Prozeß mehrmals wiederholt, bis 11 mg eines bei 224° (Vak.-Röhrchen) schmelzenden Produktes vorlagen, das in der Mischprobe mit natürlichem Iso-bergapten keine Depression ergab.

1.448 mg Sbst.: 1.21 ccm $n_{D^{20}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Vieböck-Brecher).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3\text{O}$. Ber. 14.35. Gef. 14.40.

221. Ernst Späth und Friederike Kesztlér: Zur Konstitution des Ammoresinols (XXXI. Mitteil. über natürliche Cumarine).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 13. Mai 1937.)

Vor kurzer Zeit haben wir die Struktur des Ammoresinols gemäß der Formel I aufgeklärt¹⁾. Bald darauf hat H. Raudnitz gegen diese Konstitution Einwendungen erhoben und, ohne ausreichende Belege hierfür zu erbringen, erklärt, daß seine Ergebnisse in teilweisem Widerspruch zu unserer Formel stehen²⁾. Diese Ausführungen von Raudnitz haben wir in allen Punkten ablehnen müssen³⁾. Unser Standpunkt wurde umso überzeugender, als K. Kunz und L. Hoops auf anderem Wege zu einer Formel des Ammoresinols gelangt waren, die mit der von uns aufgestellten identisch ist⁴⁾.

Dennoch hat Raudnitz neuerlich zur Frage des Ammoresinols Stellung genommen⁵⁾. Während er früher unsere Ammoresinolformel ablehnte, nimmt er sie jetzt, ohne neues Versuchsmaterial hierfür zu erbringen, als richtig

¹⁾ E. Späth, A. F. J. Simon u. J. Lintner, B. **69**, 1656 [1936].

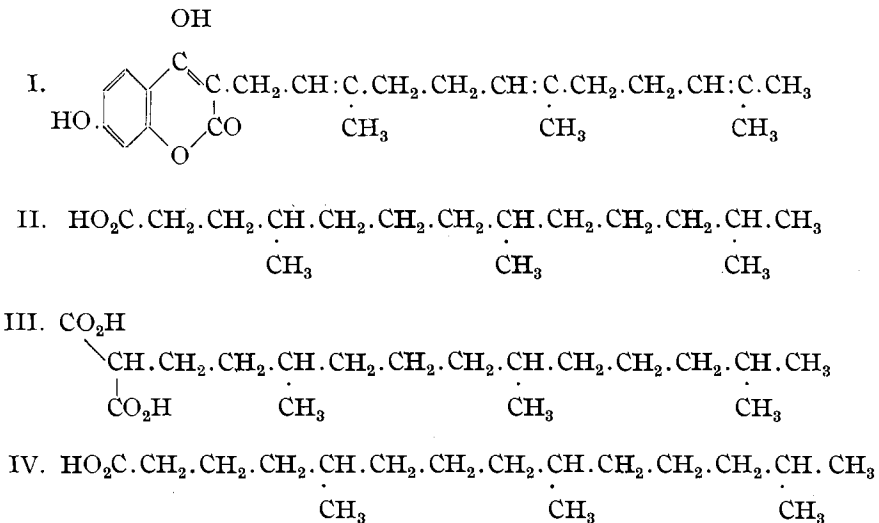
²⁾ H. Raudnitz, F. Petrú, E. Diamant, K. Neurad u. K. Lanner, B. **69**, 1956 [1936].

³⁾ E. Späth u. E. Zajic, B. **69**, 2448 [1936].

⁴⁾ K. Kunz u. L. Hoops, B. **69**, 2174 [1936].

⁵⁾ H. Raudnitz, K. Lanner u. E. Deutschberger, B. **70**, 463 [1937].

an. Er behauptet aber, daß die von uns bei der Oxydation des Hexahydro-diacetyl-ammoresinols erhaltene Säure nicht als 2.6.10-Trimethyl-tetradecansäure-(14) (IV) aufzufassen ist, sondern der Konstitution der 2.6.10-Trimethyl-tridecansäure-(13) (II) entspricht, also nicht 17 C-Atome besitzt, sondern nur 16. Für diese Behauptung bringt Raudnitz als Beleg eine nicht genauer beschriebene Mikrotitration der von ihm erhaltenen Abbausäure sowie die Analyse der freien Säure, ihres Methyl- und *p*-Bromphenacyl-esters. Dazu ist zu bemerken, daß die Unterscheidung der Säuren $C_{16}H_{32}O_2$ und $C_{17}H_{34}O_2$ durch Analyse nicht ganz leicht durchzuführen ist. Auch versteift sich Raudnitz so wie früher auf die Behauptung, daß das Entstehen einer Säure mit 17 C-Atomen aus der von uns aufgestellten Ammoresinolformel nicht ohne weiteres erklärbar ist.



Wir haben schon früher der Anschauung Ausdruck verliehen, daß eine der beiden tautomeren Formen des Hexahydro-ammoresinols durchaus zur Bildung einer Säure $C_{17}H_{34}O_2$ befähigt ist, auch ist klar, daß bei längerer Einwirkung von Alkali der Cumarinring aufgeht und dann ganz andere Verhältnisse vorliegen als beim Vorhandensein einer Verbindung vom Benzotetronsäure-Typus. Bei der Oxydation müßte als Zwischenprodukt eine Dicarbonsäure $C_{18}H_{34}O_4$ von Malonsäure-Charakter (Formel III) entstehen, die durch CO_2 -Abspaltung in die Säure $C_{17}H_{34}O_2$ (IV) übergeht.

Obgleich wir von der Richtigkeit unserer Angaben völlig überzeugt waren, haben wir die Oxydation des Diacetyl-hexahydro-ammoresinols von neuem untersucht. Durch eine etwas abgeänderte Aufarbeitung der Oxydation, welche im übrigen genau nach unserer früheren Vorschrift durchgeführt wurde, erhielten wir ein Rohprodukt, in dem nach dem Ergebnis der Decarboxylierung z. Tl. die Malonsäure III vorlag.

Die nach der CO_2 -Abspaltung gewonnene Monocarbonsäure wurde über das Xenylamid gereinigt und dann titriert. Eine genaue Mikrotitration derartiger hochmolekularer aliphatischer Säuren bereitet nach unseren Erfahrungen nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten. Wenn es die Materialfrage erlaubt,

ist es weitaus günstiger, mit Einwaagen von etwa 1 g und mit $n_{\frac{1}{2}}$ -Lauge zu arbeiten. Die reine Abbau-Mono-carbonsäure wurde auf diese Weise sehr genau titriert und lieferte Werte, die auf $\pm 0.2\%$ auf eine Säure mit 17 C-Atomen stimmten. Als Kontrollsubstanzen wurden Palmitinsäure und Stearinsäure unter den gleichen Bedingungen titriert und Äquivalentgewichte erhalten, deren Abweichungen von den berechneten Werten nicht über 0.3 Einheiten betragen. Es steht daher außer Frage, daß die Abbausäure die Formel $C_{17}H_{34}O_2$ hat, daß sie als 2.6.10-Trimethyl-tetradecansäure-(14) aufzufassen ist. Die von Raudnitz gemachte Angabe, daß die Abbausäure die Formel $C_{16}H_{32}O_2$ besitzt und die 2.6.10-Trimethyl-tridecansäure-(13) vorstellt, ist abzulehnen.

Wir haben zum weiteren Beweis die 2.6.10-Trimethyl-tetradecansäure-(14) durch eine eindeutige Synthese aus Hexahydro-farnesol dargestellt, sie in Form des Xenylamids charakterisiert und dieses Derivat als identisch mit dem Xenylamid der Abbausäure befunden.

Hr. Raudnitz hat sich also zu Unrecht gegen unsere gesicherten Ergebnisse und unsere Kritik an seinen Versuchen gewandt.

Beschreibung der Versuche.

Abbau des Diacetyl-hexahydro-ammoresinols.

10 g Diacetyl-hexahydro-ammoresinol wurden, wie schon beschrieben, mit der 9 O-Atomen entsprechenden Menge $KMnO_4$ oxydiert. Dann wurde SO_2 eingeleitet, die flockig ausgeschiedene Verbindung ausgeäthert, der getrocknete Äther bei 50° Badtemperatur abgedampft und der Rückstand in Petroläther aufgenommen. Weiter wurde, um stärkere Säuren abzutrennen, mit 20 ccm 1-proz. KOH ausgeschüttelt.

Die zur Decarboxylierung verwendete rohe Säure III wurde bei 50° und 10 mm getrocknet und wog 5.16 g. Das bei 170 — 180° im Wasserstoffstrom abgegebene CO_2 wurde über ein $CaCl_2$ -Rohr dem Kaliapparat zugeführt; 0.515 g, d. i. 71.3% d. Th.

Der Rückstand wurde in 2-proz. NaOH gelöst, angesäuert, ausgeäthert und bei 1 mm und 160 — 170° (Luftbad) übergetrieben. Die Säure wurde mit 4.5 g *p*-Xenylamin 5 Stdn. im Wasserstoffstrom auf 230° erhitzt. Bei 0.01 mm und 130 — 140° (Luftbad) destillierte die überschüssige Base, bei 210 — 230° folgte das Xenylamid der Säure IV, dessen Schmp. nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 101 — 102° lag (4.5 g).

Das *p*-Xenylamid wurde in 3 Portionen mit konz. HCl im evakuierten Bombenrohr 4 Stdn. auf 150° erhitzt, die erhaltene Säure 2-mal einem Trennungsgang von basischen und indifferenten Stoffen durch Ausschütteln unterworfen und die Säure bei 1 mm und 160 — 170° (Luftbad) destilliert. Ausb. 2.13 g.

Äquivalentgewichtsbestimmungen.

Die Titrationsen wurden in folgender Weise durchgeführt: Etwa 1 g der Säure wurde in 50 ccm neutralisiertem Methylalkohol gelöst und mit kohlensäurefreier wäßriger $n_{\frac{1}{2}}$ -NaOH unter Zusatz von 3 Tropfen Indicator in der Hitze titriert, bis nach dem Abkühlen der Umschlag bestehen blieb. Als Indicatoren wurden 1-proz. methylalkohol. phenolphthalein-Lösung bzw. 0.04-proz. alkohol. Thymolblau-Lösung verwendet.

	Einwaage	ccm	Mol.-Gew.	Mol.-Gew.
	g	$n/2$ -NaOH	ber.	gef.
a) Phenolphthalein				
Abbausäure IV ...	1.0335	7.66	270.3	269.8
Palmitinsäure	1.0135	7.90	256.25	256.6
Stearinsäure	1.0444	7.35	284.3	284.2
b) Thymolblau				
Abbausäure IV ...	1.0294	7.61	270.3	270.5
Palmitinsäure	1.0707	8.35	256.25	256.5
Stearinsäure	1.0864	7.65	284.3	284.0

Synthese der 2.6.10-Trimethyl-tridecansäure-(13) und der 2.6.10-Trimethyl-tetradecansäure-(14).

6.0 g Farnesol (Chuit, Naef u. Cie., Genf) wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 0.8 g Pd-Mohr katalytisch hydriert. Aufnahme bei 11°, 749 mm: 2067 ccm H₂, ber. 1916 ccm. Die filtrierte Lösung wurde mit NaHCO₃ neutralisiert, ausgeäthert und bei 10 mm fraktioniert. Die bei 130—135° (Luftbad) übergehende Fraktion wog 5.686 g.

Die gesamte Menge des so erhaltenen Hexahydro-farnesols wurde in 10 ccm Ligroin (Sdp. 75—90°) gelöst, außen mit Eis gekühlt und tropfenweise mit einer Mischung von 10 ccm Ligroin und 2.2 ccm frisch destilliertem PBr₃ versetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei 15—20° wurde 4 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, mit Wasser versetzt und mit Natriumbicarbonat ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand ging bei 1 mm und 110—120° (Luftbad) über. Ausb. 3.89 g.

2.35 g dieses Hexahydro-farnesylbromids wurden mit 0.7 g KCN und 3.5 ccm Alkohol 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde ausgeäthert und bei 150—155°/1 mm übergetrieben. Ausb. 2.10 g.

Die gesamte Menge des Hexahydro-farnesylcyanids wurde mit 7 ccm konz. HCl 12 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt, sauer ausgeäthert, mit 0.5-proz. KOH auszogen, angesäuert und wieder ausgeäthert. Bei 1 mm und 150—160° gingen 0.125 g 2.6.10-Trimethyl-tridecansäure-(13) (II) über. Diese wurde mit 0.254 g *p*-Xenylamin 5 Stdn. im Vak. auf 230° in der Bombe erhitzt. Dann wurde bei 0.01 mm und 220° übergetrieben und aus Äther-Petroläther mehrmals umkristallisiert. Schmp. des *p*-Xenylamids der Säure II: 94.5—95.5°.

Zur Synthese der Säure IV wurden 3 ccm absol. Alkohol mit 0.131 g Na versetzt und zur klaren Lösung 1 ccm Malonsäure-diäthylester und 1.62 g Hexahydro-farnesylbromid zugefügt. Nach 18-stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde eine Lösung von 2 g KOH in 7 ccm Methylalkohol zugegeben und noch 8 Stdn. erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, angesäuert und nochmals mit Äther ausgezogen. Der Rückstand wurde zur Decarboxylierung 1 Stde. im Metallbade auf 140° erwärmt und bei 1 mm und 155—165° (Luftbad) übergetrieben. Ausb. 0.699 g. Die gesamte Menge wurde mit 1.35 g *p*-Xenylamin 5 Stdn. im Vak. auf 230° erhitzt und das Amid bei 0.01 mm und 220—230° destilliert. Schmp. nach mehrmaligen Umlösen aus Äther-Petroläther 103—104.5°.