

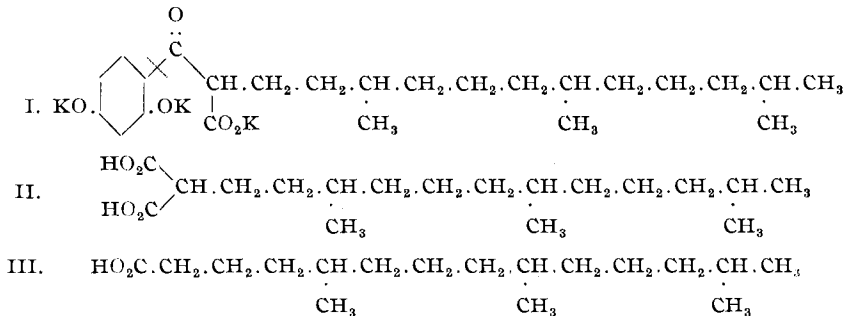
Tabellen angegebenen Werte für den osmotischen Druck sind Mittelwerte aus 2—3 Einzelmessungen. Hess und Ulmann<sup>18)</sup> bekamen bei direkten osmotischen Messungen an Celliten in Aceton und Eisessig sehr schlecht reproduzierbare Werte, die sie darauf zurückführen, daß die Cellite in diesen Lösungsmitteln komplizierte „Lösungszustände“ haben. Da wir keine derartigen Effekte fanden, sondern die Reproduzierbarkeit bei unseren Messungen sehr gut war, sind für uns derartige Annahmen überflüssig.

## 275. Harry Raudnitz: Zur Konstitutionsermittlung des Ammoresinols.

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

(Eingegangen am 21. Juni 1937.)

Leider sehen wir uns veranlaßt, zu den im letzten Berichte-Heft<sup>1)</sup> erschienenen Ausführungen von Ernst Späth und Friederike Kesztler wiederum Stellung zu nehmen, da die erhobenen Einwände völlig unrichtig sind. Wie bereits in der vorhergehenden Mitteilung<sup>2)</sup> vertritt Herr Späth auch diesmal die Ansicht, daß das Hexahydro-ammoresinol bzw. die durch Öffnung des Cumarin-Ringes entstandene Säure in alkalischer Lösung in der Ketoform I. vorliege und in dieser tautomeren Form befähigt sei, bei der Oxydation eine Dicarbonsäure C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> vom Malonsäure-Charakter II. zu bilden, die durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung in das Kunstprodukt C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> III. übergehen soll.



Wir können auf Grund unserer Versuche weder die Späthsche Auffassung hinsichtlich der Tautomerie des Ammoresinols in alkalischer Lösung teilen, noch in der thermischen Bildung von Kohlendioxyd einen schlüssigen Beweis für die Anwesenheit einer homologen Malonsäure erblicken.

Wir haben die durch Kaliumpermanganat-Oxydation in alkalischer Lösung erhaltene Säure unter Vermeidung jeglicher Erhitzung isoliert und sogleich mit einem Überschuß von Diazomethan methyliert. Von dem neutralen Rohester wurden Methoxyl-Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse die Anwesenheit eines Dicarbonsäureesters ausschlossen. Da sich bekanntlich die neutralen Ester auch von höheren Malonsäure-Homologen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unzersetzt destillieren lassen, haben wir den Rohester der Hochvakuum-Destillation unterworfen, wobei wir den bereits in unserer letzten Mitteilung<sup>3)</sup> beschriebenen Methylester der 3.7.11-Trimethyl-

<sup>18)</sup> B. 69, 1448 [1936].

<sup>1)</sup> B. 70, 1255 [1937].

<sup>2)</sup> B. 69, 2450 [1936].

<sup>3)</sup> B. 70, 463 [1937].

dodecan-carbonsäure-(1) erhielten, dessen Methoxyl-Gehalt mit einer Monocarbonsäure in guter Übereinstimmung war. Als wir die Oxydation außer bei Zimmertemperatur auch unter Eiskühlung vornahmen, gelangten wir zu dem gleichen Ergebnis.

Durch diesen Befund, den wir durch Titration der freien Säure, durch Elementaranalyse der freien Säure, des Methyl- und *p*-Bromphenacylesters, durch Methoxyl-Bestimmung des Methylesters sowie durch Titration und Elementaranalyse des C<sub>16</sub>-Lactons<sup>4)</sup> hinreichend gestützt zu haben glauben, erscheint der Späthschen Hypothese jegliche sachliche Grundlage entzogen.

Ammoresinol stellt bekanntlich ein 4-Oxy-cumarin-(Benzotetronsäure)-Derivat dar. Was den Charakter der 4-Oxygruppe anlangt, so sei darauf verwiesen, daß der Benzotetroncarbonsäure-ester (4-Oxycumarin-3-carbonsäure-ester) so stark sauer ist, daß er dem zu seiner Synthese verwendeten überschüssigen Natriummalonester das Natrium entzieht, um seinerseits die Natriumverbindung einzugehen<sup>5)</sup>.

Hinsichtlich der Ausführung der Oxydationen verweisen wir auf den experimentellen Teil unserer letzten Veröffentlichung<sup>3)</sup>.

Wir hoffen, daß nach dieser deutlichen Klarstellung an der Richtigkeit unserer C<sub>16</sub>-Säure nicht mehr gezweifelt werden kann und möchten zusammenfassend hervorheben, daß nur unsere Abbausäure mit 16 C-Atomen mit der Späthschen Ammoresinolformel in Einklang zu bringen ist.

## 276. Egon Wiberg und Wilhelm Ruschmann: Zur Darstellung von Boralkylen des Typus B<sub>2</sub>R<sub>4</sub>.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 17. Juni 1937.)

Das Bor besitzt sowohl im dreiwertigen wie im fünfwertigen<sup>1)</sup> — koordinativ vierwertigen — Zustand die Fähigkeit zur Bildung mehrgliedriger Atomketten. Allerdings unterscheiden sich hierbei nach unseren heutigen Kenntnissen die beiden Wertigkeitsstufen charakteristisch voneinander.

Das fünfwertige Bor gleicht in seinem Kettenbildungsvermögen weitgehend dem Kohlenstoff. So bildet es Wasserstoffverbindungen, in denen bis 25 Boratome und darüber<sup>2)</sup> miteinander verknüpft sind, und zahlreiche Halogen-, Oxy-, Amino- und Alkyl-Derivate solcher Borwasserstoffe und ihrer Salze lassen den Verbindungsreichtum dieses Teilgebietes der Bor-Chemie erkennen.

Angeführt seien als Beispiel die bis heute bekannten einfachsten — zweigliedrige — Verbindungen des fünfwertigen Bors, vom Typus  $\overline{\text{BR}}_2\text{-BR}_2$  (I) bzw.  $\overline{\text{BR}}_2=\overline{\text{BR}}_2$  (II): I) Na<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>3)</sup>, K<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>4)</sup>, Ca[B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]<sup>3)</sup>, K<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>4)</sup>, Na<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>5)</sup>, K<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4)</sup>, Ba[B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>6)</sup>; II) H<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>2)</sup>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>6)</sup>, H<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl]<sup>7)</sup>,

<sup>1)</sup> B. 69, 1956 [1936]. <sup>5)</sup> Anschütz, A. 367, 174 [1909].

<sup>1)</sup> Zur Fünfwertigkeit des Bors vergl. E. Wiberg, B. 69, 2816 [1936].

<sup>2)</sup> A. Stock u. E. Kuß, B. 56, 789 [1923].

<sup>3)</sup> A. Stock u. H. Laudenklos, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 228, 178 [1936].

<sup>4)</sup> A. Stock, W. Sütterlin u. F. Kurzen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 225, 225 [1935]. <sup>5)</sup> A. Stock u. E. Kuß, B. 47, 810 [1914].

<sup>6)</sup> A. Stock u. E. Pohland, B. 59, 2210 [1926].

<sup>7)</sup> A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 499 [1934].