

erzielt. Deshalb haben wir reinstes Sanguinarin, dessen Nitrat durch Krystallisation des Rohnitrates aus reinem Wasser von Chelerythrin-nitrat glatt zu trennen ist, in alkalischer Lösung zum Oxy-sanguinarin oxydiert.

1 g Sanguinarin-nitrat wurde in 200 ccm siedenden Wassers gelöst und auf einmal eine warme Lösung von 4 g Ferricyankalium und 2 g KOH in 100 ccm Wasser hinzugegeben und dann 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde in einem schnell laufenden Extraktor mit Chloroform völlig erschöpft, das Chloroform abgedampft und der verbliebene Rückstand 4 Stdn. mit 200 ccm 1-proz. wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Ein Teil des Produktes ging mit roter Farbe in Lösung, der Rest blieb ungelöst. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0.68 g. Die Verbindung wurde nun im Hochvakuum sublimiert. Bei 250—260° ging ein wenig Öl über, das allmählich krystallisierte. Bei 290—310° sublimierte das Oxy-sanguinarin in ziemlich reiner Form in einer Ausbeute von 74% der berechneten. Durch Umlösen aus Chloroform erhielten wir Krystalle, welche im Vak.-Röhrchen bei 360—361° schmolzen. Im Gemisch mit dem Naturprodukt wurde derselbe Schmelzpunkt erhalten.

Analyse des Naturproduktes: 4.507 mg Sbst.: 11.335 mg CO<sub>2</sub>, 1.550 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 69.14, H 3.77. Gef. C 68.59, H 3.85.

Die neue Verbindung aus *Sanguinaria canadensis* ist demnach tatsächlich mit Oxy-sanguinarin (IV) identisch.

## 288. Ernst Späth und Friederike Keszler: Zur Konstitution des Ammoresinols (XXXIII. Mittel. über natürliche Cumarine).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]  
(Eingegangen am 19. Juli 1937.)

Hr. Raudnitz<sup>1)</sup> sah sich neuerdings veranlaßt, an seiner Auffassung der Konstitution einer bei der Oxydation von Hexahydro-ammoresinol entstandenen Säure festzuhalten. Nachdem Raudnitz seinerzeit einen Widerspruch darin erblickt hatte, daß wir bei der Oxydation des Hexahydro-ammoresinols eine höhermolekulare Fettsäure erhielten, während er eine solche Verbindung nicht auffinden konnte, hat er in einer späteren Abhandlung unsere Angabe über das reichliche Auftreten einer verzweigten Fettsäure bestätigt. Er behauptet aber, daß diese Säure die Formel C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> besitze. Wir<sup>2)</sup> hingegen konnten uns durch sorgfältige, von Kontrollbestimmungen gestützte Titrations davon überzeugen, daß unsere ursprüngliche, von Raudnitz bestrittene Angabe, daß eine Säure C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> vorliegt, vollkommen richtig ist. Es ist für die vorliegende Frage von geringer Bedeutung, ob das von Raudnitz erhaltene Lacton, das übrigens offenbar keiner Reinigungsoperation über ein krystallisiertes Derivat unterzogen worden ist, wirklich nur 16 C-Atome enthält, was wir nicht weiter beurteilen wollen. Denn neben der Hauptreaktion, die zu unserer C<sub>17</sub>-Säure führt, können auch andere Abbauprodukte auftreten. Wir müssen hervorheben, daß wir aus dem Gemisch, das bei der Oxydation zunächst auftritt, unsere Säure durch die Reindarstellung des charakteristischen *p*-Xenylamids in einheitlicher Form isoliert haben. Dagegen hat Raudnitz nicht mitgeteilt, daß er die Abbausäure einem derartigen Reinigungsprozeß unterzogen hat. Er will seine Ansicht über die Formel der Säure durch die Verbrennungs-

<sup>1)</sup> B. 70, 1582 [1937].

<sup>2)</sup> B. 70, 1255 [1937].

werte seiner freien Säure, des Methylesters und des *p*-Bromphenacyl-Derivates beweisen, übersieht aber, daß die Unterscheidung zwischen den möglichen Homologen auf diesem Wege nicht mehr leicht möglich ist. Nicht viel besser steht es mit seiner Methoxylbestimmung, die allerdings nicht veröffentlicht wurde, umso mehr, als man über die Reinheit des Methylesters nicht informiert wird.

Eine völlig sichere Unterscheidung ist am besten durch Titration zu erbringen. Wir wissen, daß bei solchen höhermolekularen Säuren die Mikrotitration nur bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln verlässliche Werte gibt. Deshalb haben wir eine Menge in der Größenordnung von 1 g der sorgfältig gereinigten Säure unter Bedingungen titriert, die eine besonders enge Fehlerbreite gewährleisten. Nach unseren Versuchen ist an dem Vorliegen der C<sub>17</sub>-Säure nicht mehr zu zweifeln.

Zwecks Abkürzung weiterer polemischer Auseinandersetzungen schlagen wir vor, daß Hr. Raudnitz zur Klarstellung der Angelegenheit gemeinsam mit uns die Untersuchung der strittigen Säure im II. Chem. Univ.-Laborat. in Wien vornimmt. Falls dies nicht möglich ist, werden wir einen neutralen Forscher einladen, die Formel der Abbausäure des Hexahydro-ammoresinols zu überprüfen.

## 289. J. Löbering und A. Fleischmann: Über Mono- und Dioxymethylen-dimethyläther.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 24. Juni 1937.)

Als Anfangsglieder der polymerhomologen Reihe der Polyoxymethylen-dimethyläther sind das Methylal und der Dioxymethylen-dimethyläther für die Untersuchungen des einen von uns<sup>1)</sup> von großer Bedeutung. Da mit den bisher in der Literatur beschriebenen Darstellungsweisen keine befriedigenden Ergebnisse besonders in bezug auf die Einheitlichkeit der Produkte erzielt werden konnten, haben wir versucht, diese Methoden zu verbessern und durch andere zu ersetzen.

### I) Methylal.

Bisher wurde das Methylal schon von vielen Forschern ausgiebig besonders auf seine biologischen und physiologischen Eigenschaften hin untersucht. Im Laufe kinetischer Messungen haben wir erkannt, daß das auf die übliche Weise hergestellte Produkt kein reiner Stoff ist, sondern anscheinend mit Methylalkohol ein azeotropes Gemisch bildet. Im folgenden soll beschrieben werden, auf Grund welcher Beobachtungen wir zu dieser Erkenntnis gelangten, und wie man tatsächlich reines Methylal erhalten kann. Für unsere Untersuchungen, die der Feststellung des Einflusses der Temperatur auf die Bildungs- und Zerfalls-Geschwindigkeitskonstanten dienen sollten, stellten wir das Methylal nach der Vorschrift von E. Fischer und G. Giebe<sup>2)</sup> her.

<sup>1)</sup> J. Löbering, Die Kinetik polymerer Aldehyde, I.: B. **69**, 1844 [1936]; III.: B. **70**, 665 [1937]; IV.: B. **70**, 967 [1937]; J. Löbering u. K. P. Jung, II.: B. **69**, 2147 [1936]; V.: Monatsh. Chem., im Druck; VI.: Ztschr. Elektrochem., im Druck.

<sup>2)</sup> B. **30**, 3053 [1897].