

39. Ernst Späth und Andrea Kleedorfer: Zur Kenntnis der Dihydro-oreoselonsäure (LVIII. Mitteil. über natürliche Cumarine).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 16. Februar 1942.)

Die im letzten Berichteheft¹⁾ erschienenen Ausführungen von F. v. Bruchhausen und H. Hoffmann über die Dihydro-oreoselonsäure veranlassen uns zu einigen Bemerkungen und zur Mitteilung weiterer Versuche.

Die von E. Späth und K. Kromp²⁾ angegebenen Schmelzpunktsreihen der Dihydro-oreoselonsäure halten wir durchaus aufrecht und betrachten die Schmelzpunkte, die v. Bruchhausen und Hoffmann im offenen Röhrchen bestimmten, für zu hoch. Während diese Autoren als Schmelzpunkt der Dihydro-oreoselonsäure früher einfach 185° (korr.) fanden, gaben sie in der neuen Mitteilung „etwa 180° (korr.)“ an, wenn eine Temperatursteigerung von 2° pro Min. stattgefunden hatte. Alle Schmelzpunkte in unserer letzten Arbeit sind selbstverständlich korrigiert, da nur auf diese Weise ein Vergleich möglich ist. Die von v. Bruchhausen und Hoffmann bemängelte Reinigungsmethode der Dihydro-oreoselonsäure durch Umlösen aus Methylalkohol-Wasser halten wir für sehr brauchbar, da einerseits das aus der gewonnenen Säure erhaltene, im Vakuumröhrchen scharf und ohne Zersetzung schmelzende Dihydro-oreoselon bereits rein war und die aus reinem Dihydro-oreoselon dargestellte Dihydro-oreoselonsäure dieselbe Schmelzpunktsreihe aufwies wie die durch Umlösen gereinigte Säure. Zu den Ausführungen der genannten Chemiker hinsichtlich der schwankenden Schmelzpunktsangaben einiger ohne Zersetzung schmelzender Verbindungen wäre zu sagen, daß unter Berücksichtigung einer möglichen Dimorphie viele von diesen Differenzen sich aufklären würden, wenn man die reinen Verbindungen einer verlässlichen Schmelzpunktsbestimmung unterziehen würde. Wenn man hingegen Stoffe untersucht, die, wie im vorliegenden Fall, einen Schmelzpunkt unter Zersetzung aufweisen, so wird man die Bedingungen der Bestimmung genau angeben müssen, wenn man einigermaßen verlässliche Angaben erzielen will, namentlich aber, wenn man seine Ergebnisse anderen gegenüberstellt. Die Diskussion über den Schmelzpunkt der Dihydro-oreoselonsäure wäre vielleicht unnötig gewesen, wenn v. Bruchhausen und Hoffmann auf das Vorliegen eines Zersetzungspunktes in ihrer ersten Arbeit über das Oreoselon hingewiesen hätten.

In keiner Übereinstimmung sind wir ferner mit v. Bruchhausen hinsichtlich der Wasserabspaltung bei der Sublimation der Dihydro-oreoselonsäure im Hochvakuum. Während Späth und Kromp kürzlich²⁾ feststellten, daß hierbei ein Übergang in Dihydro-oreoselon erfolgt, geben v. Bruchhausen und Hoffmann in ihrer letzten Mitteilung neuerlich an, daß diese Sublimation ohne Wasserabspaltung vor sich gehe. Wir haben daher diese Versuche wiederholt.

Die Erhitzung des Sublimationsröhrchens geschah in einem Apparat, der durch siedendes Pseudocumol auf 167—169° gehalten wurde. Die Temperatur, bei der sublimiert wurde, war demnach recht genau definiert. Die Sublimation von 0.05 g Dihydro-oreoselonsäure bei 0.01 Torr dauerte unter

¹⁾ B. 75, 146 [1942].

²⁾ B. 74, 1789 [1941].

diesen Bedingungen einige Stunden, ähnlich wie auch v. Bruchhausen beobachtet hatte. Bei unseren früheren Sublimationen der Dihydro-oreoselonsäure, die im Luftbad durch ein angeheiztes Blechkästchen durchgeführt worden waren, kamen wir viel schneller zum Ziele, weil jedenfalls bei dieser einfacheren Anordnung die Temperatur an verschiedenen Stellen des Kästchenraumes weniger genau bestimmt ist und daher auch etwas höher sein kann. Durch die Anpassung an die Arbeitsweise von v. Bruchhausen war der Vergleich auf eine strengere Basis gestellt.

Zur Verwendung gelangte eine Dihydro-oreoselonsäure, die von den Versuchen von E. Späth und K. Kromp stammte. Eine Probe von 0.0369 g wurde in Äther gelöst und diese Lösung 3-mal mit je 2 ccm 2-proz. wäbr. K_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Beim Abdampfen der äther. Lösung blieb nur ein sehr geringer Rückstand. Die Dihydro-oreoselonsäure hatte sich durch das Aufbewahren nicht verändert. Auch die C,H-Bestimmung gab die richtigen Werte.

Nun wurden 0.0396 g Dihydro-oreoselonsäure bei 167—169° und 0.01 Torr sublimiert. Es wurden hierbei 0.0370 g eines Sublimats erhalten, was einem Gewichtsverlust von 0.0026 g entspricht, während der für die Wasserabspaltung berechnete 0.0027 g beträgt.

0.0201 g eines Sublimats der Dihydro-oreoselonsäure, das bei 0.01—0.02 Torr erhalten worden war, wurde in Äther gelöst und sodann 2-mal mit je 1 ccm 2-proz. wäbr. K_2CO_3 -Lösung und 1-mal mit 2 ccm ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der äther. Lösung blieben 0.0192 g Dihydro-oreoselonsäure zurück. Die kleine Menge Dihydro-oreoselonsäure, die in die wäbr. K_2CO_3 -Lösung hineingegangen war, wurde durch Verseifung des Lactons beim Ausschütteln gebildet. Wir konnten dies dadurch beweisen, daß wir reines Lacton derselben Ausschüttelung unterzogen. Schon dieser Versuch bestätigt vollauf die Angaben von E. Späth und K. Kromp und steht im Widerspruch zu den Mitteilungen von F. v. Bruchhausen und H. Hoffmann.

Des weiteren konnten wir feststellen, daß das Sublimat bei der C,H-Bestimmung Werte liefert, die eindeutig auf Dihydro-oreoselonsäure stimmen.

0.02289 g Sbst.: 0.05727 g CO_2 , 0.01169 g H_2O .

$C_{14}H_{14}O_4$ (Lacton). Ber. C 68.28, H 5.73. Gef. C 68.28, H 5.72.

$C_{14}H_{16}O_5$ (Säure). Ber. C 63.62, H 6.10.

Durch alle diese Versuche haben wir neuerlich bewiesen, daß bei der Hochvakuum-Sublimation der Dihydro-oreoselonsäure unter den von uns beschriebenen Bedingungen unter Wasserabspaltung das Lacton Dihydro-oreoselonsäure gebildet wird.

Eine weitere Untersuchung dieser kleineren strittigen Frage erscheint uns gegenwärtig im Hinblick auf den Ernst der Zeit nicht am Platze. Bei dem vorliegenden Widerstreit der Meinungen wird es wohl am zweckmäßigsten sein, das aufgeworfene Problem etwas später einvernehmlich durch eine Gemeinschaftsarbeit zu klären. Der eine von uns würde gerne Hrn. v. Bruchhausen oder seinen Mitarbeiter als Gast im II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien aufnehmen.