

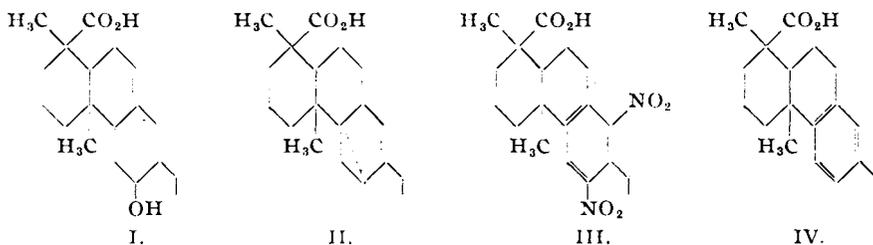
55% der wasserlöslichen, aus dem Harzsäure-Maleinsäure-Addukt abgespaltenen Säuren waren demnach ungesättigt (Maleinsäure).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

204. Wilhelm Sandermann: Studien über Harze, XI. Mitteil.*): Über die Isoabietinsäure, eine neue Harzsäure.

(Eingegangen aus Reinbek, Bez. Hamburg, am 2. Oktober 1943.)

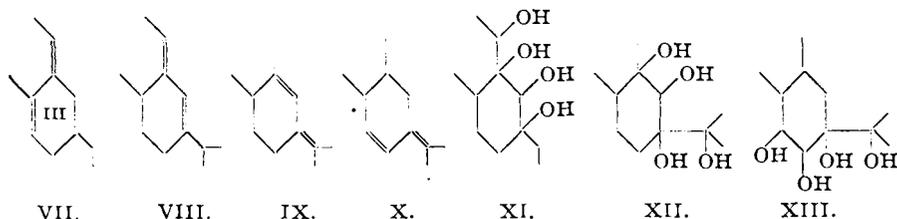
Wie bereits mitgeteilt*), entsteht bei der Pyrolyse des Adduktes von Maleinsäureanhydrid an die bisher bekannten Harzsäuren vom Abietinsäuretyp eine neue Harzsäure vom Schmp. 172° und der Drehung $[\alpha]_D: +21^{\circ}$. Diese Daten stimmen mit denen der sog. „Anhydro-hydroxy-abietinsäure“ überein, welche L. F. Fieser und W. P. Campbell¹⁾ durch Erhitzen von Hydroxyabietinsäure auf 200° gewannen. Da die Hydroxyabietinsäure in Eisessig in die bekannte Dehydroabietinsäure mit aromatischem Ring (IV) überging, schrieben ihr Fieser und Campbell die Formel I zu, während sie für die Anhydrohydroxyabietinsäure die Formel II mit einem Dreiring in Erwägung zogen. Für diese Formulierung schien zu sprechen, daß die Anhydrohydroxyabietinsäure sich gegen Brom und Permanganat als ungesättigt erwies, aber dennoch die schon bekannte Dinitroabietinsäure (III) ergab.



Es zeigte sich nun die überraschende Tatsache, daß auch die rechtsdrehende Harzsäure aus dem Addukt mit Maleinsäureanhydrid alle Eigenschaften der Anhydrohydroxyabietinsäure besaß. So war sie ungesättigt gegen Brom und Permanganat und bildete eine Dinitroabietinsäure vom Schmp. $182-185^{\circ}$ (CH_3 -Ester Schmp. 189° , $[\alpha]_D: +53^{\circ}$), wie sie aus der Dehydroabietinsäure IV leicht entsteht. Darüber hinaus gab die neue Harzsäure mit Maleinsäureanhydrid und Acetylendicarbonsäureester Addukte, die mit denen aus Lävopimarsäure identisch waren. Durch Dien-Titration wurde nachgewiesen, daß die Säure 100-proz. mit Maleinsäureanhydrid reagiert. Mithin kann sie nicht aus Mischkrystallen mit einem Gehalt an der leicht nitrierbaren Dehydroabietinsäure (IV) bestehen. Die Additionsfähigkeit gegenüber Dienreagenzien ist mit der Konstitution II nicht in Einklang zu bringen, da schon Aromatisierung des Ringes eintreten würde, ehe sich die Dienkomponente an das konjugierte System anlagern könnte. Falls außer

*) X. Mitteil. s. vorangehende Arbeit.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 159 [1938].



Die Formeln VII und X sind ohne Annahme von Umlagerungen nicht mit der Bildung von Abietinsäuredihydrobromid (V) in Einklang zu bringen. Eine weitere und endgültige Entscheidung zugunsten einer dieser Formeln ermöglicht die Oxydation. Bei milder Oxydation mit Permanganat in der Kälte wird die einem Verbrauch von 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Oxydationsmittel benötigt. Das würde der Bildung einer Tetraoxy-Verbindung entsprechen, die entsprechend den Formeln VIII—X die Konstitution XI—XIII haben müßte. Leider konnte diese Tetraoxy-Verbindung bisher nicht krystallin erhalten werden, doch ergab sich ihre Konstitution aus weiteren Oxydationsversuchen. Bei der Glykolspaltung mit Bleitetraacetat müßten XII und XIII Aceton abspalten, das an sich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in kleinsten Mengen erfaßbar ist. Aceton wurde jedoch mit Bestimmtheit nicht abgespalten. Demnach sind die Formeln XII oder XIII für die Oxy-Verbindung sowie IX und X für die Isoabietinsäure zu streichen. Hiermit steht auch im Einklang, daß die Isoabietinsäure bei der Oxydation mit Chromsäure ebenfalls kein Aceton gibt, das sich ja aus IX und X bilden sollte. Hingegen gab die Tetraoxyverbindung bei der Oxydation mit Chromsäure reichliche Mengen Aceton. Dieser Befund steht mit der Formel VIII im Einklang. Für diese Formel spricht auch die Bildung von Isobuttersäure bei der energischen Oxydation mit Permanganat. Weder die Bildung von Aceton noch die von Isobuttersäure läßt sich aus der Formel VII erklären. Auch IX und X können keine Isobuttersäure bilden. Demnach kommt der Isoabietinsäure die gleiche Flächenformel VIII zu wie der Abietinsäure. Parallelversuche zeigten, daß auch die Abietinsäure erst dann reichliche Mengen Aceton bei der Oxydation mit Chromsäure gab, wenn sie vorher bei Eiskälte mit Permanganat bis zur Tetraoxy-Verbindung oxydiert worden war.

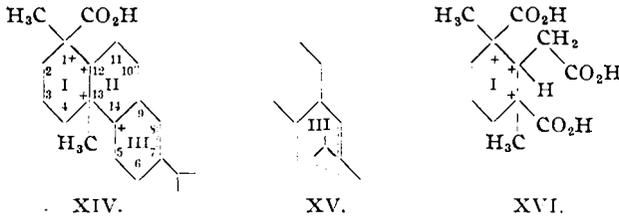
Da sich demnach Isoabietinsäure und Abietinsäure in sterischer Hinsicht unterscheiden, soll versucht werden, mit Hilfe bekannter stereochemischer Erfahrungen der Lösung des Problems näher zu kommen.

Da alle von den Äthylenbindungen ausgehenden Bindungen starr in einer Ebene liegen, kann die Isopropyl-Gruppe als Ursache der Isomerie nicht in Betracht kommen, etwa im Sinne der Anordnungen XIV und XV. Das ergibt sich schon daraus, daß ein einfacheres *trans*-Cyclohexen wegen zu starker Spannung unbekannt ist⁴⁾. Auch eine sterische Umwandlung an den Asymmetriezentren im Ring I ist unwahrscheinlich, da sie zu weit vom Ort des chemischen Eingriffs abliegen. Außerdem konnte aus der Isoabietinsäure und aus dem Maleinsäureanhydrid-Addukt der Lävopimarsäure durch Oxydation mit Salpetersäure die gleiche Säure $C_{12}H_{18}O_8$ erhalten werden, die aus der Abietinsäure entsteht. Diese Säure hat die Konstitution XVI⁵⁾. Mithin muß die steri-

⁴⁾ Vergl. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 83.

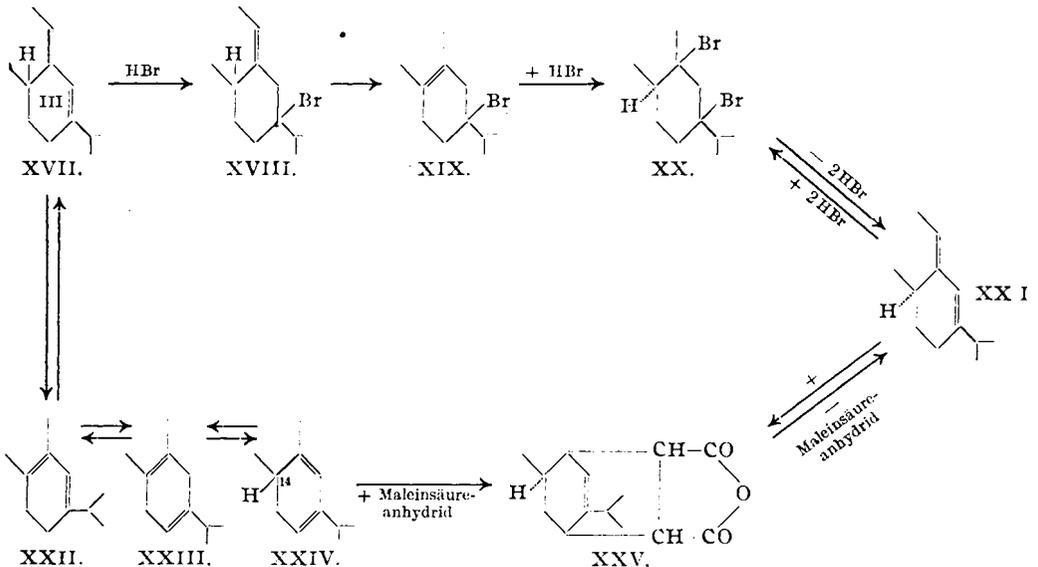
⁵⁾ F. Vocke, A. **497**, 247 [1932]; L. Ruzicka, G. B. R. de Graaf u. H. J. Müller, Helv. chim. Acta **15**, 1300 [1932].

sche Anordnung im Ring I bei der Isoabietinsäure und Abietinsäure sowie dem Addukt mit Maleinsäureanhydrid gleich sein. Eine partielle Racemisierung an den Asymmetriezentren des Ringes I während der Salpetersäureoxydation erscheint ausgeschlossen, da



eine solche eine zum Asymmetriezentrum hin enolisierbare Carbonylgruppe voraussetzt. Da den Carboxylgruppen am Kohlenstoffatom 1 und 13 jedoch kein Wasserstoffatom, sondern eine Methylgruppe benachbart steht und die dritte Carboxylgruppe durch eine Methylengruppe vom Asymmetriezentrum getrennt wird, fehlt die Voraussetzung zu einer Konfigurationsänderung in der Säure XVI. Das Vorliegen ein und derselben Abbausäure aus der Abietin- und Isoabietinsäure sowie dem Addukt dieser Säuren mit Maleinsäureanhydrid läßt es demnach so gut wie sicher erscheinen, daß auch die zugrunde liegenden Harzsäuren selbst im Ring I die gleiche Konfiguration besitzen.

Es bleibt demnach nur das Asymmetriezentrum im Ring III als Ort der Konfigurationsänderung übrig. In irgendeiner Art muß es in einer Zwischenstufe an der Reaktion teilgenommen haben. Folgender Weg ist als Erklärung für das Auftreten der strukturisomeren Abietinsäuren denkbar. Da es sich um ein Schema handelt, ist es vorerst vollkommen bedeutungslos, für welche Säure man *cis*-Stellung des H-Atoms am Asymmetriezentrum annimmt. Rein willkürlich soll es zunächst in der Abietinsäure in *cis*-Stellung angenommen werden.



Die Abietinsäure XVII kann zunächst 1 Mol. Bromwasserstoff anlagern. Die entstandene Verbindung XVIII enthält alsdann eine semicyclische Doppelbindung, die im allgemeinen die Neigung haben wird, in die stabile Lage zwischen den Ringen II

und III zu wandern. Ein solches Verhalten einsamer, semicyclischer Doppelbindungen ist vielfach beobachtet worden, z. B. beim γ -Cholestenol, γ -Ergostenol und wohl auch bei einer Dihydroabietinsäure. Die Annahme von XVIII als Zwischenprodukt der Bromwasserstoffanlagerung findet außerdem in der Beobachtung von L. Claisen⁶⁾ eine Stütze, nach der bei konjugierten Systemen zunächst in 1.2-Stellung Anlagerung von Bromwasserstoff und dann vielfach Umlagerung eintritt. Nach der schnell verlaufenden Umlagerung zu XIX könnte dann die langsamer verlaufende Anlagerung der zweiten Molekel Bromwasserstoff zum Dihydrobromid XX eintreten, aus dem durch Abspaltung von Bromwasserstoff dann die Isoabietinsäure (XXI) entstehen könnte.

Will man den Mechanismus der Bildung von Isoabietinsäure aus Abietinsäure über das Addukt mit Maleinsäureanhydrid erklären, so muß man bedenken, daß die Bildung des Adduktes selbst das Bestehen eines Gleichgewichtes der Abietinsäure (XVII) mit der Lävopimarsäure (XXIV) und entsprechenden Zwischenstufen im Gebiet der Reaktionstemperatur voraussetzt und daß dieses Gleichgewicht durch das Abfangen der Lävopimarsäure als Addukt mit Maleinsäureanhydrid vollkommen nach der Seite der Lävopimarsäure verschoben wird. Lävopimarsäure selbst reagiert schon unter sehr milden Bedingungen mit Diënreagenzien. Es ist deshalb anzunehmen, daß sie bei der Adduktbildung keine sterische Umlagerung am Asymmetriezentrum 14 erfährt. Die Konfigurationsänderung scheint vielmehr schon bei der Umwandlung der Abietinsäure XVII in die Lävopimarsäure (XXIV) erfolgt zu sein. Hierbei muß auch das Asymmetriezentrum 14 mit berührt worden sein, etwa im Sinne der Formelfolge XVII bis XXIV. Dieser Weg müßte auch bei der umgekehrten Umlagerung der Lävopimarsäure in die Abietinsäure befolgt werden. Die neue Konfiguration am Kohlenstoffatom 14 darf dann bei der Abspaltung wie auch Wiederanlagerung von Maleinsäureanhydrid nicht wieder in die Reaktion einbezogen werden. Dasselbe trifft für die Abspaltung von Bromwasserstoff aus XX und die Anlagerung an XXI zu. Wie und warum das geschehen kann, ist sicherlich von feinen räumlichen Wirkungen der Substituenten und Ringe abhängig und wegen des verhältnismäßig komplizierten Baues der Molekel vorerst schwer zu ergründen. Immerhin findet das aufgestellte Schema XVII—XXIV darin eine Stütze, daß schon früher⁷⁾ nach der Entfernung der Lävopimarsäure aus ursprünglichen Harzsäuren in den restlichen Säuren durch das Absorptionsspektrum eine Harzsäure nachgewiesen werden konnte, die nach der Lage des Maximums wahrscheinlich zwei konjugierte Äthylenbindungen in einem Ringe hat. Da diese Säure nicht mit Chinon reagiert hatte, kann man für sie die Konstitution XXII in Erwägung ziehen. Es muß sich dabei um eine Vorstufe der Abietinsäure handeln, da sie durch Salzsäure in diese umgewandelt wird.



Abbild. Isoabietinsäure.

Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen scheint sich die Isoabietinsäure auch bei der Pyrogenisierung der Abietinsäure zu bilden und ein wesentlicher Bestandteil destillierter Harzsäuren, z. B. der Harzsäuren aus Tallöl, zu sein. So gaben gewisse Fraktionen ein Krystallbild, das mit dem der Isoabietinsäure (s. Abbild.) übereinstimmte.

Beschreibung der Versuche.

(Unter Mitarbeit von Reinhard Höhn.)

Im folgenden wird unter Isoabietinsäure (1) die rechtsdrehende Harzsäure (Schmp. 172°, $[\alpha]_D$: +21°) aus dem Lävopimarsäure-Maleinsäure-

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **195**, 74 [1922].

⁷⁾ W. Sandermann, B. **74**, 160 [1941].

Addukt, unter Isoabietinsäure (2) die rechtsdrehende Harzsäure (Schmp. 172°, $[\alpha]_D$: +21°) aus Abietinsäure-dihydrobromid verstanden.

Die Darstellung der Isoabietinsäure (1) ist früher*) beschrieben worden. Sie ist gegen Brom in Chloroform und gegen Permanganat ungesättigt. Ihre Krystallform (aus Methanol) unterscheidet sich wesentlich von der der Abietinsäure (s. Abbild.).

Dihydrobromide und -chloride der Isoabietinsäure (1): 20 g Isoabietinsäure (1) (Schmp. 170°, $[\alpha]_D$: +20°) wurden in wenig Eisessig gelöst, die Lösung bei 0° mit 150 ccm mit HBr gesättigtem Eisessig (Schering-Kahlbaum) versetzt. Nach 15-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde der Krystallbrei abgesaugt und auf Ton getrocknet. Schmp. 165°. Durch Umkrystallisieren aus Essigester fällt der Schmelzpunkt etwas, da leicht Bromabspaltung eintritt, vor allem bei Berührung des feuchten Dibromids mit einem Nickel- oder V2A-Spatel.

$C_{20}H_{32}O_2Br_2$. Ber. Br 34.46. Gef. Br 33.11.

Auf gleichem Wege wurde aus Abietinsäure das Dibromid hergestellt. Schmp. 165°. Mischschmp. 165°.

Zur Abscheidung des Dihydrochlorids der Isoabietinsäure (1) blieb die in der Kälte mit trockenem HCl gesättigte Lösung von 10 g der Harzsäure 14 Tage bei Zimmertemp. stehen. Der abgeschiedene Krystallbrei wog auf Ton getrocknet 3.5 g. Schmp. aus Aceton und Essigester 189—190°.

Auf gleiche Weise wurde das Dihydrochlorid aus Abietinsäure hergestellt. Schmp. 189—190°. Misch-Schmp. 189—190°.

Darstellung der Isoabietinsäure (2): 20 g Abietinsäure-dihydrobromid wurden 1 Stde. in einer Lösung von 12 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Äthanol gekocht. Die Lösung wurde in 500 ccm Wasser gegossen, der Alkohol abdestilliert und die wäßr. Seifenlösung angesäuert. Die ausgefällte Harzsäure wurde ausgeäthert und aus Aceton krystallisiert. Ausb. 12 g. Nochmalige Krystallisation aus Methanol und Essigester erhöhte den Schmp. von 165° auf 172°. Misch-Schmp. mit Isoabietinsäure (1) 172°. Die reinste Fraktion hatte $[\alpha]_D$: +21°. Die Krystallform (aus Methanol) war die gleiche wie die der Isoabietinsäure (1).

Auch aus Isoabietinsäure (1)-dihydrobromid und Abietinsäure-dihydrochlorid konnte die gleiche Isoabietinsäure (2) hergestellt werden.

Derivate der Isoabietinsäure (2): Dihydrobromid, Schmp. 163 bis 165°, Dihydrochlorid, Schmp. 190°. — Addukt mit Maleinsäureanhydrid, Schmp. 225—227° (CH_3 -Ester, Schmp. 214°), Addukt mit Acetylendicarbonsäure (über das K-Salz), Schmp. 169—170°.

Nitrierung der Abietinsäure, der Isoabietinsäure (1) und der Isoabietinsäure (2): Je 3.5 g der angeführten Harzsäuren wurden bei —3° in kleinen Anteilen in Kölbchen mit je 35 ccm Nitriersäure (konz. Schwefelsäure: konz. Salpetersäure = 3:2) gegeben und nach 30 Min. 12 Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Während sich in den Proben aus den beiden Isoabietinsäuren Krystalle abschieden, hatte sich in der aus Abietinsäure nur ein Öl abgeschieden. Die Ansätze wurden in 400 ccm Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Produkte abgetrennt, auf Ton getrocknet und in Aceton gelöst. Die beiden *d*-Harzsäuren lieferten so Krystalle (je etwa 0.5 g), die zunächst unscharf bei etwa 175° schmolzen. Umkrystallisation aus Essig-

ester erhöhte den Schmelzpunkt auf 182—185°. Misch-Schmp. 183°. Die Methylester der Nitroverbindungen wurden mit Diazomethan hergestellt und schmolzen beide bei 188—189°. Misch-Schmp. 188°.

Aus Abietinsäure konnte keine Nitroverbindung gefaßt werden.

Dien-Titration der Isoabietinsäure (1): 1 g der Harzsäure wurde mit 0.4 g Maleinsäureanhydrid im Reagensglas zusammengeschmolzen und $\frac{1}{2}$ Stde. bei 180° im elektrischen Ofen belassen. Nach Erhärten der Masse wurde das Glas zertrümmert und mit Glasresten mit Äthanol ausgekocht. Die alkohol. Harzlösung wurde quantitativ in $\frac{1}{2}$ l dest. Wasser gegossen, die wäßr. Lösung mit 200 ccm Äther ausgeschüttelt und der Ätherauszug bis zur Neutralität der Waschwässer ausgeschüttelt. Alsdann wurde die äther. Lösung mit $n_{\frac{1}{2}}$ -alkohol. KOH titriert. Verbr. 13.26 ccm. 1 g reine Isoabietinsäure (1) allein verbr. 6.63 ccm $n_{\frac{1}{2}}$ -KOH.

Absorptionsspektrum der Isoabietinsäure (1)⁸⁾: Die Harzsäure wurde in Heptan untersucht. $c = 5.616$ g/l. Versuchsanordnung nach Scheibe: Kondensierter Wolframfunker, Quarzkondensator, rotierender Sektor mit etwa 60 Unterbrechungen in der Min., übrige Versuchsverhältnisse wie üblich. Das Maximum der Absorption lag bei 238—239 μ .

Oxydation der Isoabietinsäure (1) mit Kaliumpermanganat (3 bis 4 Atome): 6 g reiner pulverisierter Isoabietinsäure wurden auf der Schüttelmaschine in 50 ccm $n_{\frac{1}{2}}$ -NaOH bei Zugabe von 200 ccm Wasser gelöst. Alsdann wurde bei 0° allmählich 4-proz. Kaliumpermanganatlösung zugefügt, bis die violette Farbe längere Zeit bestehen blieb. Verbr. 170 ccm. Das Mangandioxyd wurde mit Bisulfit unter Zugabe von etwas verd. Schwefelsäure gelöst, das ausgefällte Oxydationsprodukt ausgeäthert und nach Waschen vom Lösungsmittel befreit. 2 g des harzigen Oxydationsproduktes dienten für Krystallisationsversuche, die aber erfolglos blieben.

Weiteroxydation mit Bleitetraacetat: 2 g des mit Kaliumpermanganat erhaltenen Harzes wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 5 g Bleitetraacetat versetzt und 24 Stdn. bei Zimmertemp. belassen. Dann wurde am Rückflußkühler kurz auf 100° erwärmt, 50 ccm Wasser hinzugefügt und aus dichter Schliftapparatur mit gutwirkendem Kühler in eine Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin⁹⁾ etwa $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit abdestilliert. Selbst nach weiterer Verdünnung mit Wasser schied sich kein Hydrazon ab.

Weiteroxydation mit Chromsäure: 2 g der mit Permanganat in der Kälte oxydierten Isoabietinsäure wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte mit 2 g Chromsäure versetzt. Nachdem die Reaktion in der Wärme zu Ende geführt war, destillierte man in geschlossener Apparatur 30 ccm der Flüssigkeit in eine vorgelegte Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin. Es schied sich nach Zugabe von etwas Wasser reichlich ein orangefarbenes Hydrazon ab, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester scharf bei 127° schmolz, ebenso im Gemisch mit dem entsprechenden Produkt aus Aceton.

⁸⁾ Hrn. Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Münster, in dessen Institut die Bestimmung durchgeführt wurde, danke ich auch an dieser Stelle für sein Entgegenkommen.

⁹⁾ Für die Überlassung dieses Reagens, das mir sonst aus äußeren Gründen nicht genügend schnell zur Verfügung stand, bin ich Hrn. Prof. Dr. H. Wienhaus zu großem Dank verpflichtet.

Oxydation von Tetrahydroxy-abietinsäure mit Chromsäure und Bleitetraacetat: Den Versuchen wurde eine Tetrahydroxysäure vom Schmp. 246° zugrunde gelegt. Die Versuche selbst wurden wie bei der Isoabietinsäure durchgeführt. Während die Oxydation mit Bleitetraacetat kein niedriges Oxydationsprodukt gab, führte die Behandlung mit Chromsäure zur Abspaltung reichlicher Mengen Aceton, das als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 127° nachgewiesen wurde.

Die Oxydation von Isoabietinsäure (1), Isoabietinsäure (2) und Abietinsäure (je 1 g) mit je 2.5 g Chromsäure in Eisessig ergab in keinem Falle die Abspaltung von Aceton.

Oxydation von Isoabietinsäure (1) zu Isobuttersäure: 60 g Isoabietinsäure ($[\alpha]_D: +21^\circ$) wurden pulverisiert, in 500 ccm $n/2$ -KOH aufgeschwemmt und nach und nach mit insgesamt 5000 ccm 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Die Oxydation wurde in der Wärme zu Ende geführt. Alsdann wurde vom Mangandioxyd abgetrennt, dieses gründlich ausgewaschen und die vereinigten Waschwässer auf 1000 ccm eingedampft. Nun wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die Fettsäuren mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand (3 g) im Mikrokolben destilliert. Von der bei 160—170° übergehenden Fraktion (0.53 g) wurden 0.4 g ins Ammoniumsalz übergeführt, 5 Stdn. im Rohr auf 235° erhitzt und das Amid mit Äther ausgezogen. So wurden Krystalle vom Schmp. 128° erhalten. Ein Teil der Säure wurde titriert.

$C_3H_7.CO_2H$. Ber. Äquiv.-Gew. 88.06. Gef. Äquiv.-Gew. 86.7.

Oxydation der Isoabietinsäure (1) und des Lävopimarsäure-Maleinsäureanhydrid-Adduktes mit Salpetersäure zur Säure $C_{12}H_{18}O_6$: 70 g Isoabietinsäure wurden 2-mal mit je 250 ccm Salpetersäure (d 1.18) und dann mit je 250 ccm Salpetersäure (d 1.4) unter Rückfluß 3 Tage gekocht. Die Salpetersäure wurde abgedampft und der Rückstand mit Wasser behandelt. Der wäßr. Auszug schied alsbald Krystalle (0.5 g) ab, die zunächst unscharf, aber nach 2-maliger Krystallisation aus Wasser und Aceton bei 213° schmolzen. Im Gemisch mit der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ aus reiner Abietinsäure trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

2 g Maleinsäure-Addukt wurden mit 20 ccm Salpetersäure (d 1.8) oxydiert, die Salpetersäure im Vak. verdampft und der Rückstand mit Eisessig behandelt. Es setzte sich ein weißer Grieß ab. Schmp. aus Eisessig 197—205°. Nach zwei weiteren Krystallisationen aus Eisessig war der Schmp. 212—213°. Misch-Schmp. mit der Säure aus Abietinsäure 213°.

$C_{12}H_{18}O_6$. Ber. C 55.8, H 7.02. Gef. C 56.07, H 7.19.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Bereitstellung von Hilfsmitteln zu großem Dank verpflichtet.