

Thiophen (*Merck*) wurde reinst geliefert und direkt verwendet. Sdp._{745 mm} 83,1⁰.

Dichlor-diäthyl-sulfoxyd wurde nach *Steinkopf*¹⁾ aus Dichlor-diäthyl-sulfid dargestellt. Zu 32 g dieser Verbindung in 100 cm³ Eisessig wurden unter Kühlen 25 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd gegeben. Nach 12 Stunden wurde mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Sulfoxyd abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und dreimal aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert. Smp. 110,2⁰.

Dichlor-diäthyl-sulfon wurde nach der Methode von *Helfrich* und *Reid*²⁾ dargestellt. Zu 32 g Dichlor-diäthyl-sulfid in 100 cm³ Eisessig wurden 25 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd gegeben und einige Stunden stehen gelassen. Darauf wurden 30 g Chromsäure, in Schwefelsäure gelöst, zugefügt und 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen schied sich nach Verdünnen mit Wasser das Sulfon aus, das abgenutscht, mit Wasser gewaschen und dreimal aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert wurde. So wurden seidigglänzende Krystallblättchen erhalten. Smp. 56⁰.

Diäthylen-disulfid (Dithian) wurde hergestellt durch Behandeln von Dichlor-diäthyl-sulfid mit Natriumsulfid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad. Das ausgeschiedene Dithian wurde mehrmals mit heissem Wasser gewaschen, trocken gesaugt und zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisiert³⁾. Smp. 115,5—116⁰.

Mit Ausnahme von Dichlor-diäthyl-sulfid, Thio-diglykol und Thiophen sind alle Verbindungen im untersuchten Spektralbereich photosensibel.

Die Aufnahmetechnik war gleich wie in früheren Arbeiten⁴⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

146. Polyterpene und Polyterpenoide CXVI⁵⁾.

Zur Kenntnis der Oxydation der Acetyl-oleanolsäure mit Chromtrioxyd unter Öffnung der Doppelbindung

von L. Ruzicka und S. L. Cohen.

(2. IX. 37.)

Aus unserem Laboratorium wurde schon wiederholt über die Oxydation der Acetyl-oleanolsäure (I) berichtet⁶⁾, so dass wir hier die Literatur und verschiedene Einzelheiten nur soweit berücksichtigen möchten als es der Zusammenhang erfordert. Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd wird ein Teil des Materials an einer neben der Doppelbindung sich befindenden Methylengruppe, unter Entstehung einer Ketogruppe, oxydiert (Bildung von Keto-acetyl-oleanolsäure II); ein anderer Teil nimmt an der Doppelbindung zunächst zwei Hydroxyle auf, von denen eines mit dem Carboxyl lactonisiert und

¹⁾ B. **53**, 1007 (1920); nach *M. Sartori*, Die Chemie der Kampfstoffe, Braunschweig (1935).

²⁾ Am. Soc. **42**, 1208 (1920); nach *M. Sartori*, loc. cit.

³⁾ Nach *M. Sartori*, loc. cit.

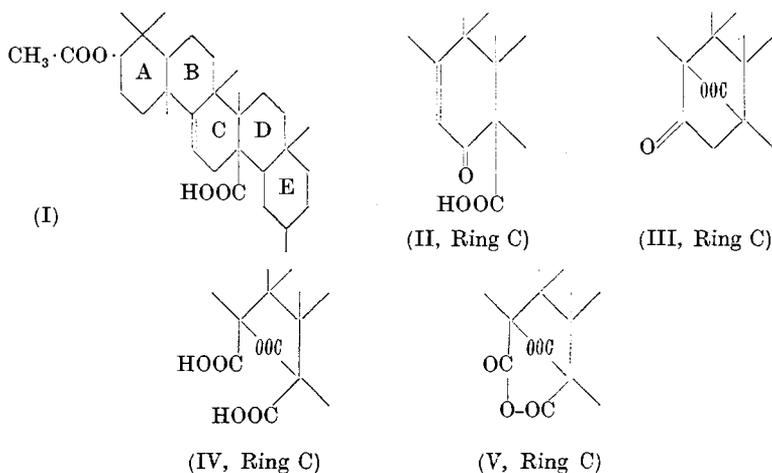
⁴⁾ Helv. **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937).

⁵⁾ CXV. Mitt. Helv. **20**, 1155 (1937).

⁶⁾ Helv. **19**, 109, 114 (1936); **20**, 325, 804 (1937).

das andere zu einer Ketogruppe oxydiert wird (Bildung des Acetyl-keto-oleanolsäure-lactons III). Ausserdem wurde bei Durchführung der Oxydation sowohl bei 20 wie bei 80° von *Schicke* und *Wedekind*¹⁾ eine Säure C₂₇H₄₀O₇ vom Smp. 293—294° (unkorr.) isoliert, die als „Acetyl-viscolsäure“ bezeichnet worden ist. Analyse und Molekulargewicht (nach *Rast*) stimmten auf diese Formel, die Titration entsprach genau einer zweibasischen Säure dieses Molekulargewichtes, in welcher ferner eine Acetylgruppe nachgewiesen wurde. Verseifung dieser „Acetyl-viscolsäure“ durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge lieferte *Schicke* und *Wedekind* ein Produkt vom Smp. 292° (unkorr.), dessen Analysen gut auf die Formel C₂₅H₃₈O₆ stimmten und die daher als „Viscolsäure“ bezeichnet wurde. Weitere Umsetzungsprodukte letzterer Verbindung sind von *Schicke* und *Wedekind* nicht beschrieben worden.

Da nach der Formel I der Acetyl-oleanolsäure die Bildung solcher 25 bzw. 27 C-Atome enthaltender Abbauprodukte unverständlich ist, sahen wir uns veranlasst, die Versuche von *Schicke* und *Wedekind* zu wiederholen. Wir waren um so mehr dazu genötigt, als zwischen den eben beschriebenen Resultaten dieser Forscher und der von *Ruzicka* und *Hofmann*²⁾ durchgeführten Oxydation der Acetyl-oleanolsäure mit Chromtrioxyd bei 80° Widersprüche³⁾ vorhanden sind. *Ruzicka* und *Hofmann* erhielten aus den Soda-Auszügen der Oxydationsprodukte eine bei 230—232° (korr.) schmelzende Säure, deren Analysenwerte bei verschiedenen Präparaten ungleichmässig ausfielen und daher seinerzeit nicht mitgeteilt worden sind; sie lagen



¹⁾ Z. physiol. Ch. **215**, 199 (1933).

²⁾ Helv. **19**, 114 (1936).

³⁾ Es wurde darauf schon gelegentlich der Aufstellung von Formel I hingewiesen, Helv. **20**, 327 (1937).

aber noch bis zu etwa 1% tiefer als für die Formel $C_{27}H_{40}O_7$ berechnet ist. Wir verzichteten dann auf weitere Versuche zur Reinigung dieses Produktes, da sich daraus durch Verestern übers Silber-salz oder mittels Diazomethan ein Ester vom Smp. 203—204° (korr.) gewinnen liess, der nach Analyse und Methoxylzahl genau auf den Dimethylester $C_{34}H_{52}O_8$ stimmte, welcher sich von der Acetyl-lacton-dicarbonsäure $C_{32}H_{48}O_8$ (IV) ableitet. Das analysenreine Anhydrid (V) vom Smp. 294—295° (korr.) dieser Säure liess sich gewinnen beim Erhitzen des Rohproduktes vom Smp. 230—232° (korr.) mit Acetanhydrid. Kochen des Rohproduktes mit methylalkoholischer Kalilauge lieferte unter Verseifung der Acetylgruppe die bei ungefähr 270° (korr.) schmelzende Lacton-dicarbonsäure, deren Analysenwerte, sowie Titration genau auf die Formel $C_{30}H_{46}O_7$ (IV, nicht acetyliert) stimmten. Verestern und Acetylieren des letzteren Präparates lieferte wieder den bei 203—204° schmelzenden Acetyl-lacton-dimethylester.

Die Bruttoformeln dieser Verbindungen konnten wir damals noch durch eine Reihe weiterer Umsetzungen zuverlässig bestätigen. Der Dimethylester der Acetyl-lacton-dicarbonsäure lieferte beim Kochen mit methylalkoholischer Lauge den entsprechenden acetylfreien Monomethylester $C_{31}H_{48}O_7$ (Smp. 300—304°, korr.), dessen Mol.-Gew. durch Methoxylbestimmung, Titration und Verseifungszahl (Aufspaltung des Lactonringes) bestätigt werden konnte. Der Monomethylester wurde zum Dimethylester $C_{32}H_{50}O_7$ (Smp. 213—214°, korr.) verestert, der durch Acetylieren einen Acetyl-lacton-dimethylester $C_{34}H_{52}O_8$ (Smp. 273—274°, korr.) lieferte, der also mit dem ursprünglichen bei 203—204° (korr.) schmelzenden Produkt isomer ist. Die Isomerisierung fand wohl statt bei der Verseifung mit Alkali, so dass wir den Monomethylester vom Smp. 300—304° (korr.) und seine weiteren Derivate als Iso-Verbindungen bezeichneten.

Es war also kein Zweifel darüber möglich, dass in dem Rohprodukt vom Smp. 230—232° (korr.) die irgendwie, durch Begleitkörper oder Lösungsmittel, verunreinigte Acetyl-lacton-dicarbonsäure $C_{32}H_{48}O_8$ (IV) vorlag.

Bei der Wiederholung der Oxydation der Acetyl-oleanolsäure mit Chromtrioxyd hielten wir uns genau an die für das Arbeiten bei 80° beschriebene Vorschrift von *Schicke* und *Wedekind*¹⁾, da diesem Versuche deren Analysenpräparate entstammten. Wir erhielten aus der Sodalösung nach Umkrystallisieren ein bei ungefähr 235° (korr.) schmelzendes Produkt (entsprechend der Angabe von *Ruzicka* und *Hofmann* 230—232°, korr.). Bei längerem Arbeiten mit dieser Substanz wurden wir bald darauf aufmerksam, dass bei einer Temperatur etwas oberhalb des Schmelzpunktes die Substanz wieder erstarrt, um erneut bei 303—304° (korr.) zu schmelzen, entsprechend dem Smp. von 293—294° (unkorr.)²⁾ der „Acetyl-viscolsäure“ von *Schicke*

¹⁾ Z. physiol. Ch. **215**, 202 (1933).

²⁾ In unserer vorläufigen Ankündigung der Identität der „Acetyl-viscolsäure“ mit der Acetyl-lacton-dicarbonsäure $C_{32}H_{48}O_8$ haben wir der Kürze halber nur den Smp. 293—294° erwähnt (Helv. **20**, 327 (1937)). Der ganze Zusammenhang wird erst jetzt ganz klar auf Grund obiger ausführlicher Darlegung.

und *Wedekind*. Unsere Analysen dieser Substanz (C-, H- und Acetylbestimmung sowie Titration) stimmten gut mit denen von *Schicke* und *Wedekind* überein. Alkalische Verseifung in der Kälte oder in der Siedehitze lieferte uns eine bei ungefähr 290° (korr.) schmelzende Verbindung, deren Analysenwerte wieder mit denen von *Schicke* und *Wedekind* für die „Viscolsäure“ $C_{25}H_{38}O_6$ angegebenen gut übereinstimmen; der von diesen Autoren angegebene Smp. von 292° (unkorr.) ist also etwa $8-10^{\circ}$ höher als der von uns jetzt gefundene. *Ruzicka* und *Hofmann* gaben als Schmelzpunkt der Lacton-dicarbonsäure $C_{30}H_{46}O_7$ 270° (korr.) an; diese Unterschiede hängen vielleicht mit der Art des Erhitzens zusammen, da sich die Substanz beim Schmelzen stark zersetzt. Die prozentische Zusammensetzung der Formeln $C_{25}H_{38}O_6$ und $C_{30}H_{46}O_7$ stimmt innerhalb 0,3% überein¹⁾ und da *Schicke* und *Wedekind* von ihrer „Viscolsäure“ nur die Elementaranalyse ausgeführt haben, war anzunehmen, dass in dem Präparat die praktisch reine²⁾ Lacton-dicarbonsäure $C_{30}H_{46}O_7$ vorlag, die von *Ruzicka* und *Hofmann* seinerzeit bei der alkalischen Verseifung des Rohproduktes vom Smp. $230-232^{\circ}$ (korr.) erhalten worden war. Diese Annahme konnte jetzt einwandfrei bestätigt werden durch Überführung der nach *Schicke* und *Wedekind* bereiteten Präparate der „Acetyl-viscolsäure“ und der „Viscolsäure“ in die früher von *Ruzicka* und *Hofmann* beschriebenen Derivate der Lacton-dicarbonsäure $C_{30}H_{46}O_7$ bzw. in solche der Iso-reihe.

Kochen der von uns hergestellten „Acetyl-viscolsäure“ mit Acetanhydrid lieferte ein Anhydrid $C_{32}H_{46}O_7$ vom Smp. ungefähr 306° (korr.). Den Schmelzpunkt des Originalpräparates von *Ruzicka* und *Hofmann* (angegeben $294-295^{\circ}$, korr.) fanden wir unter den jetzt eingehaltenen Bedingungen bei ungefähr 303° (korr.). Die Mischprobe beider Präparate zeigte keine Depression. Die von uns hergestellte „Viscolsäure“ lieferte beim Kochen mit Acetanhydrid das gleiche Anhydrid vom Smp. 306° . Umsetzung der „Viscolsäure“ mit Acetanhydrid und Pyridin in der Kälte lieferte dagegen ein Präparat, das gleiches Verhalten beim Schmelzen (erster Smp. bei ungefähr 235° , zweiter Smp. bei $303-304^{\circ}$, korr.) sowie die praktisch gleichen Analysenwerte zeigte wie das ursprüngliche bei der Oxydation entstandene Produkt („Acetyl-viscolsäure“). Umsetzung der „Viscolsäure“ mit Diazomethan, und dann Kochen mit Acetanhydrid lieferte uns den Acetyl-lacton-dimethylester vom Smp. $186-187^{\circ}$ (korr.). *Ruzicka* und *Hofmann* fanden seinerzeit für ihr Präparat den Smp. $203-204^{\circ}$ (korr.) in ungefährender Übereinstimmung mit Angaben von *Z. Kitasato*³⁾ (Smp. $202-204^{\circ}$, uncorr.) für ein Prä-

¹⁾ Vgl. die genauen Angaben im Exp. Teil, S. 1198.

²⁾ Wir fanden in dem nach dieser Vorschrift bereiteten Präparate noch etwa $\frac{1}{7}$ Mol einer Acetylgruppe vor, was aber auf die Elementaranalyse ohne wesentlichen Einfluss ist.

³⁾ Acta phytochim. 9, 80 (1936).

parat, das ausgehend von Keto-acetyl-oleanolsäure (II) durch Oxydation mit Chromtrioxyd bereitet worden war. Es ist in Erwägung zu ziehen, dass in den höherschmelzenden Präparaten von *Ruzicka* und *Hofmann* sowie von *Kitasato* vielleicht schon zum Teil der Iso-lacton-dimethylester enthalten war, für welchen *Ruzicka* und *Hofmann* den Smp. 213—214° (korr.) angeben. Die Verseifung des bei 186—187° (korr.) schmelzenden Dimethylesters gab uns in genauer Übereinstimmung mit der Verseifung des bei 203—204° (korr.) schmelzenden Präparates von *Ruzicka* und *Hofmann* den bei 300 bis 304° schmelzenden Monomethylester der Iso-lacton-dicarbonensäure. Die Mischprobe der gleich schmelzenden Präparate beider Provenienzen zeigte keine Depression.

Damit wurde eindeutig bewiesen, dass aus der Oleanolsäure kein Oxydationsprodukt der Zusammensetzung $C_{25}H_{38}O_6$ gebildet wird, in welchem *Aumüller*, *Schicke* und *Wedekind*¹⁾ die Anwesenheit zweier Hydroxyle (des ursprünglichen sekundären und eines durch Oxydation entstandenen) und zweier Carboxyle annahmen. Die Voraussetzung eines solchen Abbauproduktes der Oleanolsäure war für uns mitbestimmend gewesen für die Aufstellung unserer früheren Konstitutionsformeln mit der Doppelbindung und dem Carboxyl im Ringe E. Das Dahinfallen dieser Voraussetzung erlaubte *Ruzicka*, *Goldberg* und *Hofmann*²⁾, Formel I vorzuschlagen, die alle bisher bekannten und zuverlässig gesicherten Umsetzungen einwandfrei erklärt.

Es wurde schon oben erwähnt, dass *Kitasato* die Acetyl-lacton-dicarbonensäure (IV) aus der Keto-acetyl-oleanolsäure (II) erhalten konnte; dagegen gelang ihm nicht der Nachweis derselben beim Versuch der Oxydation des Acetyl-keto-oleanolsäure-lactons (III). Die Formel I steht mit dieser Sachlage nicht im Widerspruche, da es sich zeigte, dass alle funktionellen Gruppen im Ringe C — Doppelbindung, Ketogruppen (in II oder III), Carboxyl — äusserst reaktionsträge sind²⁾, und man somit die relative Beständigkeit von III im Ringe C gegen Chromtrioxyd verstehen kann. Der von *Kitasato* eingehend besprochene besondere Mechanismus der Bildung von IV aus II auf Grund einer Strukturformel, welche Doppelbindung und Carboxyl im Ringe E enthält und von den von uns früher in Erwägung gezogenen Formeln dieser Art abwich, fällt natürlich mit der Ausstellung von Formel I ausser Diskussion.

Der Eine von uns (C.) dankt der *Royal Commission for the Exhibition of 1851* für ein Stipendium.

¹⁾ A. 517, 211 (1935).

²⁾ Helv. 20, 325 (1937).

Experimenteller Teil¹⁾.

Herstellung der „Acetyl-viscolsäure“ nach Schicke und Wedekind.

2 g Acetyl-oleanolsäure wurden genau nach der beschriebenen Vorschrift²⁾ mit Chromtrioxyd oxydiert und die Oxydationsprodukte mit 10-proz. Sodalösung in saure und neutrale Anteile getrennt. Die sauren Anteile wurden wieder nach Vorschrift gereinigt. Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol unter Zusatz von etwas Aceton lieferte Krystalle, die bei etwa 235° vorübergehend weich werden, bei etwa 240° wieder erstarren, um bei 303—304° zu schmelzen. Diese Art des Schmelzens blieb unverändert nach mehrmaligem Umkrystallisieren und war auch bei der Analysesubstanz vorhanden. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 125° getrocknet.

4,527; 4,584 mg Subst. gaben 11,24; 11,34 mg CO₂ und 3,36; 3,42 mg H₂O.

9,079 mg Subst. wurden 45 Min. mit 4 cm³ 1,0-n. methylalkoholischer Kalilauge gekocht, und die Essigsäure nach *Kuhn-Roth* bestimmt, wobei man 1,817 cm³ 0,01-n. Kalilauge verbrauchte³⁾.

11,62 mg Subst. wurden in der gleichen Weise 5 Stunden behandelt, wobei 2,268 cm³ 0,01-n. Kalilauge verbraucht wurden.

9,566 mg Subst. wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und in Gegenwart von Phenolphthalein heiss titriert, wobei man 4,266 cm³ 0,01-n. Kalilauge verbrauchte.

C ₂₇ H ₄₀ O ₇	Ber. C 68,01	H 8,46	CH ₃ CO 9,03%	Äquiv.-Gew. 238
C ₃₂ H ₄₆ O ₈	Ber. „ 68,52	„ 8,64	„ 7,67%	„ „ 280
	Gef. „ 67,72; 67,47	„ 8,30; 8,34	„ 8,61; 8,40%	„ „ 224

Verseifung der „Acetyl-viscolsäure“.

a) In der Hitze. 100 mg des bei 303—304° schmelzenden Produkts wurden ½ Stunde mit 1-n. Kalilauge in 95-proz. Methanol gekocht. Durch Eingiessen in verdünnte Salzsäure, Filtrieren des Niederschlages und Umkrystallisieren desselben aus wässrigem Aceton erhielt man bei 288—293° schmelzende Krystalle, die bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr änderten. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 115° getrocknet.

4,053 mg Subst. gaben 10,30 mg CO₂ und 3,25 mg H₂O.

14,091 mg Subst. wurden 45 Min. mit 4 cm³ 1,0-n. methylalkoholischer Kalilauge gekocht und die Essigsäure nach *Kuhn-Roth* bestimmt, wobei man 1,817 cm³ 0,01-n. Lauge verbrauchte

C ₂₅ H ₃₈ O ₆	Ber. C 69,12	H 8,70%	
C ₃₀ H ₄₆ O ₇	Ber. „ 69,45	„ 8,95%	
	Gef. „ 69,31	„ 8,97%	CH ₃ CO 1,25%

b) In der Kälte. Bei der oben beschriebenen Herstellung der „Acetyl-viscolsäure“ wurde in zwei Versuchen statt Sodalösung 10-proz. Natronlauge zum Aufnehmen der sauren Produkte benützt. In beiden Fällen erhielt man beim Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser-Aceton bei 293—294° schmelzende Krystalle (Ausbeute

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Z. physiol. Ch. **215**, 202—203 (1933).

³⁾ Zur Kontrolle wurde Acetyl-oleanolsäure 5 Stunden in analoger Weise mit Alkali verseift und nach *Kuhn-Roth* das Acetyl bestimmt. Ber. 8,39, Gef. 8,40%.

400 mg aus 2 g Acetyl-oleanolsäure). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 120—130° getrocknet.

3,444; 4,138 mg Subst. gaben 8,80; 10,52 mg CO₂ und 2,79; 3,37 mg H₂O
 22,64 mg; 16,42 mg Subst. verbrauchten 8,530; 6,550 cm³ 0,01-n. Natronlauge
 17,15 mg Subst. wurden 45 Stunden mit 3 cm³ 0,5-n. alkoholischer Kalilauge gekocht, wobei 1,080 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht wurden.

C ₂₅ H ₃₈ O ₆	Ber. C 69,12	H 8,76%	Äquiv.-Gew. ½ = 217, ⅓ = 145
C ₃₀ H ₄₆ O ₇	Ber. „ 69,45	„ 8,95%	„ „ ½ = 259, ⅓ = 172
	Gef. „ 69,69; 69,36	„ 9,07; 9,11%	„ „ 265,5; 251 (Titr.) 159 (Verseifung)

9,58 mg Subst. wurden 45 Minuten mit 4 cm³ methylalkoholischer Kalilauge gekocht und die Essigsäure nach *Kuhn-Roth* bestimmt, wobei 0,266 cm³ Lauge verbraucht wurden.

Gef. CH₃CO 1,20%

Acetyl-,viscolsäure“-anhydrid.

a) Die Mutterlaugen von den beiden im vorigen Abschnitt beschriebenen Präparaten der „Viscolsäure“ vom Smp. bei ungefähr 290° wurden zur Trockne verdampft. Die erhaltenen öligen Produkte wurden gut getrocknet und 3 Stunden mit Acetanhydrid am Rückfluss gekocht. Durch Zusatz von Wasser erhielt man eine ölige Fällung, die in Essigester gelöst wurde. Bei langsamem Verdunsten schieden sich Nadelchen ab vom Smp. 304—306° (ohne vorheriges Sintern bei 230—240°), der bei weiterem Umlösen unverändert blieb. Diese Nadelchen bildeten 10% des ganzen Produkts; aus dem Rest konnten keine Krystalle abgeschieden werden. Mit dem unten unter b beschriebenen Präparat des Acetyl-,viscolsäure“-anhydrids vom Smp. 306—308° gemischt trat keine Depression ein.

Zur Analyse wurde 15 Stunden bei 120—130° getrocknet.

3,604 mg Subst. gaben 9,37 mg CO₂ und 2,62 mg H₂O

C ₃₂ H ₄₆ O ₇	Ber. C 70,80	H 8,55%
	Gef. „ 70,93	„ 8,14%

b) 100 mg „Viscolsäure“ (Smp. 293—294°) wurden 3 Stunden mit 5 cm³ Acetanhydrid am Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen schieden sich dünne Plättchen aus, die aus Acetanhydrid umkrystallisiert wurden und bei 306—308° schmolzen. Mit dem von *Ruzicka* und *Hofmann*¹⁾ beschriebenen Anhydrid der Acetyl-lacton-dicarbon-säure vom Smp. 302—303° (jetzt bestimmt) wurde ein Mischschmelzpunkt von ungefähr 305° beobachtet. Das Analysenpräparat wurde fein gepulvert und 15 Stunden im Hochvakuum bei 130° getrocknet.

4,222 mg Subst. gaben 10,94 mg CO₂ und 3,19 mg H₂O
 13,98 mg Subst. wurden 45 Minuten mit 4 cm³ 1,0-n. methylalkoholischer Kalilauge gekocht und die Essigsäure nach *Kuhn-Roth* bestimmt, wobei 2,678 cm³ 0,01-n. Kalilauge verbraucht wurden

C ₃₂ H ₄₆ O ₇	Ber. C 70,8	H 8,55	CH ₃ CO 7,93%
	Gef. „ 70,70	„ 8,45	„ 8,24%

¹⁾ *Heiv.* 19, 123 (1936), wo der Smp. 294—295° angegeben ist.

Acetyl-„viscolsäure“.

200 g „Viscolsäure“ vom Smp. 293—294^o, herrührend von der Verseifung der „Acetyl-viscolsäure“ in der Kälte durch Behandeln mit Natronlauge, wurde in 1 cm³ trockenem Pyridin gelöst und mit 0,8 cm³ Acetanhydrid 20 Stunden stehen gelassen, wobei sich grosse viereckige Plättchen abschieden. Da in diesen Krystallen ein Pyridinsalz hätte vorliegen können, löste man sie in heissem Eisessig auf und fügte etwas Salzsäure zu. Nach dem Fällen mit viel Wasser wurde der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur Trübung versetzt, dann die Trübung mit Aceton wieder in Lösung gebracht und die Lösung langsam verdunsten gelassen. Die erhaltenen Krystalle krystallisierte man aus wässrigem Aceton um, wonach sie oberhalb 230^o schmolzen, bei etwa 240^o wieder fest wurden, um dann bei 300—302^o wieder zu schmelzen. Gemischt mit der „Acetyl-viscolsäure“ vom Smp. 303—304^o, die wir nach *Schieke* und *Wedekind* bereiteten (vgl. oben), trat keine Schmelzpunktsdepression ein.

Zur Analyse wurde 15 Stunden im Hochvakuum bei 125—130^o getrocknet.

4,762; 4,947 mg Subst. gaben 11,86; 12,23 mg CO₂ und 3,37; 3,67 mg H₂O

8,580 mg Subst. wurden 3 Stunden mit 4 cm³ 1,0-n. methylalkoholischer Kalilauge gekocht und die Essigsäure nach *Kuhn-Roth* bestimmt, wobei 1,910 cm³ 0,01-n. Kalilauge verbraucht wurden

C ₂₇ H ₄₀ O ₇	Ber. C 68,01	H 8,46	CH ₃ CO 9,03%
C ₃₂ H ₄₈ O ₈	Ber. „ 68,52	„ 8,64	„ 7,67%
	Gef. „ 67,92; 67,43	„ 7,92; 8,30	„ 9,57%

Dimethylester der „Acetyl-viscolsäure“.

100 mg „Viscolsäure“ vom Smp. 293—294^o, herrührend von der Behandlung der Acetylsäure mit Natronlauge in der Kälte, wurden in 20 cm³ Äther-Methanol-Gemisch mit Diazomethan methyliert. Nach dem Verdunsten erhielt man einen öligen Rückstand, aus dem sich keine Krystalle gewinnen liessen. Derselbe wurde daher nach gutem Trocknen 3 Stunden mit 10 cm³ Acetanhydrid gekocht. Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag filtriert. Umkrystallisieren aus wässrigem Methanol lieferte Nadelchen vom Smp. 186—187^o, die sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderten. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 120^o getrocknet.

3,813; 3,879 mg Subst. gaben 9,67; 9,84 mg CO₂ und 3,10; 3,15 mg H₂O

4,075 mg Subst. gaben nach *Zeisel* 3,232 mg AgJ

17,43 mg Subst. wurden 45 Stunden mit 3 cm³ 0,5-n. alkoholischer Kalilauge gekocht, wonach 0,805 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht waren

C ₃₄ H ₅₂ O ₈	Ber. C 69,35	H 8,90	CH ₃ O 10,52%	Äquiv.-Gew. 1/3 = 196
	Gef. „ 69,17; 69,18	„ 9,10; 9,09	„ 10,48%	„ „ 216

Monomethylester der „Viscolsäure“.

90 mg des Dimethylesters der „Acetyl-viscolsäure“ wurden 3 Stunden mit 10 cm³ 5-proz. methylalkoholischer Lauge gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser säuerte man mit Salzsäure an.

Umkrystallisieren des Niederschlages aus wässrigem Alkohol lieferte dünne perlmutterglänzende Plättchen vom Smp. 300—304°. Mit dem Monomethylester der Iso-lacton-dicarbonensäure von *Ruzicka* und *Hofmann*¹⁾, die den gleichen Schmelzpunkt besitzt, besteht nach der Mischprobe Identität.

Zur Analyse wurde bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

4,807 mg Subst. gaben 12,25 mg CO₂ und 4,03 mg H₂O

C₃₁H₁₈O₇ Ber. C 69,87 H 9,09%

Gef. „ 69,51 „ 9,38%

Die analytischen Bestimmungen sind in unserem Mikrolaboratorium (Leitung Privatdoz. Dr. *M. Furter*) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorim der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

147. Méthode d'analyse de l'ozone très dilué. III.
Action sensibilisatrice du peracide présent dans l'aldéhyde.
Mesure de la teneur de l'air en ozone à différentes altitudes
par **E. Briner** et **E. Perrottet**.

(3. IX. 37.)

INFLUENCE DU PERACIDE PRÉSENT DANS L'ALDÉHYDE²⁾.

Dans des articles précédents³⁾, nous avons montré comment l'ozone à l'état très dilué pouvait être dosé grâce à l'action catalytique qu'il exerce dans l'oxydation des aldéhydes; cette action catalytique — ce terme étant pris dans son acception la plus large — s'interprète, comme l'autoxydation des aldéhydes, par un mécanisme de réactions en chaînes.

Dans un procédé d'amplification de ce genre, il s'agit surtout de réaliser une reproductibilité qui soit en rapport avec la sensibilité et la précision que l'on veut atteindre. Or, nous avons constaté que l'accroissement de l'acidité qui, comme nous l'avons établi, est une mesure de la teneur en ozone de l'air traversant le réactif aldéhydique, se reproduisait assez bien dans les conditions expérimentales adoptées.

Il est apparu cependant, à la suite d'observations ultérieures, qu'un élément important de la sensibilité, et par conséquent de la reproductibilité de la méthode était constitué par la teneur de la solution aldéhydique en peracide. En fait, il y a généralement un

¹⁾ Helv. **19**, 126 (1936).

²⁾ Quelques résultats sur ce sujet ont déjà été communiqués à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle à Genève, séance du 1er juillet 1937. C. R. de cette Société **54**, 101 (1937).

³⁾ Helv. **20**, 293, 451, 458 (1937).