

152. Zur Kenntnis der Diterpene.

(44. Mitteilung¹).

Über die Einwirkung von Ozon und Permanganat auf das Anlagerungsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an Lävö-pimarsäure

von L. Ruzicka und W. A. LaLande jr.

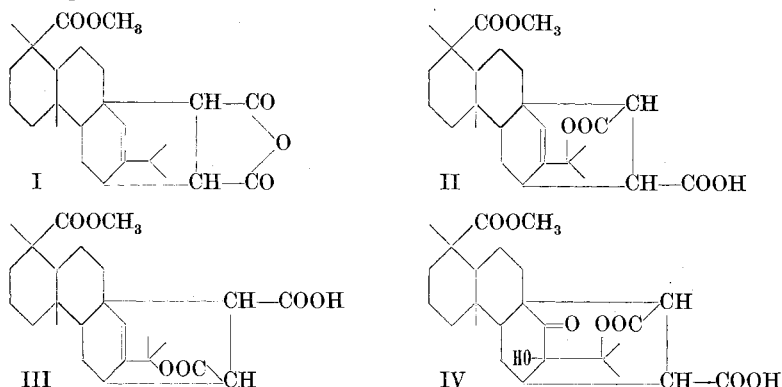
(17. IX. 40.)

Wir haben bereits in zwei früheren Mitteilungen über die Einwirkung von Ozon auf das Anlagerungsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an Lävö-pimarsäure-methylester berichtet²). Es konnte damals als einziges Oxydationsprodukt eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{25}H_{34}O_8$ (Smp. ungefähr 250°) isoliert werden, in welcher der Methylester einer Säure $C_{24}H_{32}O_8$ vorlag. Das gleiche Produkt haben auch *Wienhaus* und *Sandermann* erhalten³). Die Wiederholung der beschriebenen Versuche unter etwas abgeänderten Bedingungen und eine eingehendere Untersuchung der dabei gebildeten Oxydationsprodukte hat es uns jetzt ermöglicht, neben der Verbindung $C_{25}H_{34}O_8$ noch zwei weitere Substanzen zu isolieren, die bei $289\text{--}290^{\circ}$ bzw. $226\text{--}227^{\circ}$ schmelzen. Es handelt sich wohl um zwei isomere Verbindungen der Zusammensetzung $C_{25}H_{34}O_6$, die sich somit nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms vom Ausgangsmaterial unterscheiden. In beiden Verbindungen liegen Monomethylester der entsprechenden Säuren $C_{24}H_{32}O_6$ vor.

Die Substanz vom Smp. $226\text{--}227^{\circ}$ gibt mit Diazomethan einen kristallisierten Dimethylester $C_{26}H_{36}O_6$ vom Smp. $182\text{--}183^{\circ}$; das entsprechende Derivat des höher schmelzenden Isomeren ist hingegen amorph. Von den sechs Sauerstoffatomen der beiden neuen Oxydationsprodukte entsprechen je zwei einer Estergruppe und einer freien Carboxylgruppe — die Titrations- und Verseifungsergebnisse sowie die gefundenen Methoxylwerte bestätigen diese Annahme — zwei Sauerstoffatome sind unbekannter Funktion. Berücksichtigt man ferner die Tatsache, dass beide Verbindungen mit Tetranitro-methan eine Gelbfärbung geben und somit voraussichtlich eine Doppelbindung enthalten, so ist es naheliegend, anzunehmen, dass die restlichen zwei Sauerstoffatome in Form einer schwer verseifbaren Lactongruppe vorliegen. Ihre Entstehung wäre so zu deuten, dass bei der Ozonisation ein Hydroxyl in die Isopropyl-Seitenkette eintritt und sich mit der Anhydrid-Gruppe unter Bildung eines freien Carboxyls und einer Lacton-Gruppe umsetzt.

¹) 43. Mitt. Helv. **23**, 1346 (1940).²) Helv. **15**, 169 (1933); **21**, 583 (1938).³) B. **69**, 2204 (1936).

Der angenommene Reaktionsverlauf wird auch durch die bei der Ozonisation des Trimethylesters des Additionsproduktes gemachten Erfahrungen bestätigt. Es hat sich dabei einwandfrei ergeben, dass die Doppelbindung intakt bleibt und die Isopropylgruppe unter Eintritt eines Hydroxyls angegriffen wird¹⁾. Unter Berücksichtigung der in der voranstehenden Mitteilung¹⁾ als wahrscheinlich bezeichneten Formel I für das Anlagerungsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an Lävö-pimarsäure-methylester, kämen für die beiden isomeren Verbindungen $C_{25}H_{34}O_6$ somit die Formeln II und III in Frage.



Für das schon früher erhaltene, schwer lösliche Ozonisationsprodukt $C_{25}H_{34}O_8$ hatten wir seinerzeit²⁾ zwei Konstitutionsformeln zur Diskussion gestellt, wobei angenommen wurde, dass die im Addukt enthaltene Doppelbindung durch Ozon aufgespalten worden war. Die in der vorliegenden und der vorausgehenden³⁾ Mitteilung beschriebenen Versuchsergebnisse lassen diese Annahme als unrichtig erscheinen. Es wäre möglich, dass die Verbindung $C_{25}H_{34}O_8$ durch Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindung der primär entstehenden Lactone II bzw. III gebildet wird, ohne dass diese Doppelbindung dabei aufgespalten wird. Als Zwischenprodukt könnte ein Dioxy-lacton $C_{25}H_{36}O_8$ auftreten, das nachträglich zu einem Oxyketo-lacton $C_{25}H_{34}O_8$ oxydiert wird. Formel IV oder eine analoge, dem Lacton III entsprechende Formel, könnten somit für die Verbindung $C_{25}H_{34}O_8$ in Frage kommen.

Die Anwesenheit einer Ketogruppe in dieser Substanz konnten wir jetzt spektroskopisch sicherstellen⁴⁾. In der beigelegten U.V.-Absorptionskurve (vgl. Fig. A, Kurve 1) ist die für Ketogruppen

¹⁾ L. Ruzicka und St. Kaufmann, *Helv.* **23**, 1346 (1940).

²⁾ *Helv.* **21**, 583 (1938).

³⁾ *Helv.* **23**, 1346 (1940).

⁴⁾ Die Ketogruppe ist sehr stark gehindert und reagiert daher nicht mit den üblichen Ketonreagenzien.

charakteristische Bande mit einem Maximum bei etwa 2800 Å (log ε = 1,8) deutlich erkennbar. Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz musste das Absorptionsspektrum in verdünnter alkoholischer Kalilauge aufgenommen werden¹⁾.

Zum Vergleich bringen wir auch das in alkoholischer Lösung aufgenommene U.V.-Absorptionsspektrum der bei 226° schmelzenden Verbindung C₂₅H₃₄O₆ (vgl. Fig. A, Kurve 2). Erwartungsgemäss fehlt in diesem Falle die Ketonbande.

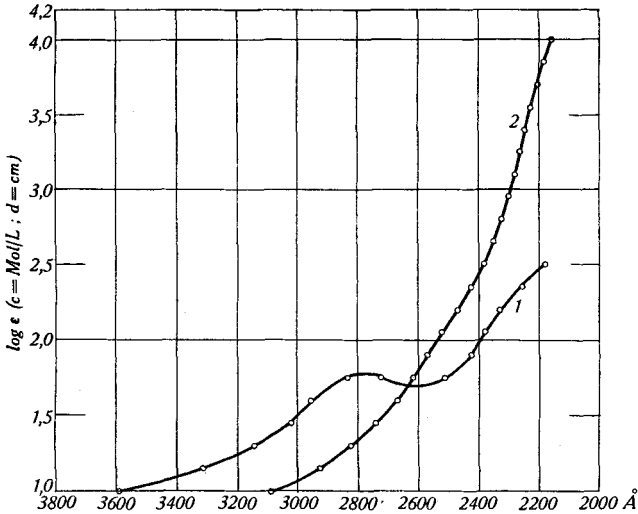


Fig. A.

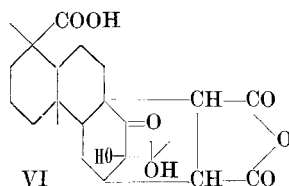
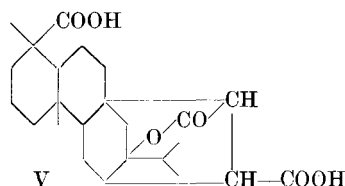
Wir wiederholten ferner auch die von *Arbusow*²⁾ beschriebenen Versuche zur Oxydation des Anlagerungsproduktes von Maleinsäureanhydrid an Lävopimarsäure mit Kaliumpermanganat. Das bei dieser Reaktion von *Arbusow* gewonnene Produkt C₂₄H₃₄O₇ (Smp. 191—192°) konnten wir nicht beobachten, sondern wir erhielten bei der Einwirkung der 1 Atomäquivalent Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat auf das Addukt zwei verschiedene Lactondicarbonsäuren der wahrscheinlichen Zusammensetzung C₂₄H₃₂O₆ und C₂₄H₃₄O₆. Die erstere Verbindung schmilzt bei 211—212° und entstand in etwa 30-proz. Ausbeute. Sie gibt mit Tetranitro-méthan eine Gelbfärbung, enthält als noch die Doppelbindung, lässt sich zweibasisch titrieren — die Lactongruppe ist schwer verseifbar — und gibt einen bei 182—184° schmelzenden Dimethylester. Derselbe ist nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem Ester der bei 226° schmelzenden Verbindung identisch, die bei der Ozonisation des

¹⁾ Die Absorptionsspektren sind von Frl. Dr. *E. Pfanner* aufgenommen worden.

²⁾ J. allg. Chem. (U.S.S.R.) **2**, 806 (1932); C. **1933**, II, 1192.

Anlagerungsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Lävö-pimarsäure-methylester entsteht. In dem mit Permanganat erhaltenen Oxydationsprodukt $C_{24}H_{32}O_6$ würde somit die der Formel II oder III entsprechende Lacton-dicarbonsäure vorliegen.

Das neben der Verbindung $C_{24}H_{32}O_6$ durch sorgfältige Aufarbeitung der Mutterlaugen isolierte zweite Produkt, dessen Analyse auf $C_{24}H_{34}O_6$ stimmt, ist ebenfalls eine Lacton-dicarbonsäure, jedoch ist in diesem Falle die Lactongruppe mit 1-n. Kalilauge verseifbar. Mit Diazomethan entsteht ein bei 218—220° schmelzender Dimethylester $C_{26}H_{38}O_6$. Sowohl der Ester als auch die Dicarbonsäure geben keine Gelbfärbung mit Tetranitro-methan. Über die Konstitution dieser Verbindung kann noch nichts Genaueres ausgesagt werden. Sie könnte z. B. durch Hydrolyse der Anhydridgruppe des Adduktes und anschließende Lactonbildung der einen Carboxylgruppe mit der Doppelbindung entstanden sein, etwa im Sinne der Formel V. Einen weiteren genauen Anhaltspunkt für die Richtigkeit dieser Annahme besitzen wir zur Zeit jedoch noch nicht.



Da bei der Einwirkung von 1 Atomäquivalent Sauerstoff die von *Arbusow* beschriebene Verbindung $C_{24}H_{34}O_7$ nicht erhalten werden konnte, wiederholten wir die Oxydation des Adduktes mit einer 2 Atomäquivalenten entsprechenden Menge Kaliumpermanganat. Es konnte jedoch auch in diesem Falle das *Arbusow*'sche Oxydationsprodukt nicht erhalten werden, dagegen entstand wiederum die Verbindung $C_{24}H_{32}O_6$ und zwar in 75-proz. Ausbeute.

Wir versuchten nun die Verbindung $C_{24}H_{32}O_6$ mit einer 3 Atomäquivalenten Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat weiter zu oxydieren. Man erhält dabei in einer Ausbeute von 12—18% eine bei 307—308° unter Zersetzung schmelzende Verbindung, deren Analyse auf $C_{24}H_{32}O_8$ stimmende Werte ergab. Sie gibt keine Gelbfärbung mit Tetranitro-methan, lässt sich einbasisch titrieren und liefert mit Diazomethan einen bei 276—278° schmelzenden Monomethylester $C_{25}H_{34}O_8$. Sowohl die Säure als auch der Ester lassen sich leicht verseifen, wobei drei saure Gruppen nachweisbar sind. Man kann daraus schliessen, dass neben dem Carboxyl in der Verbindung $C_{24}H_{32}O_8$ eine Anhydrid-Gruppe vorhanden ist. Zwei weitere Sauerstoffatome liegen wahrscheinlich in Form von Hydroxylen vor, da es möglich war, durch Erwärmen mit Acetanhydrid in Pyridin, ein Diacetyl-Derivat $C_{28}H_{34}O_{10}$ zu erhalten, allerdings in sehr schlechter

Ausbeute. Für die Anwesenheit von 2 Hydroxylen spricht auch das Ergebnis der mit dem Ester ausgeführten *Zerewitinoff*-Bestimmung. Die Funktion des letzten Sauerstoffatoms ist vorläufig noch nicht geklärt. Mit Hydroxylamin und mit Semicarbazid konnten keine Reaktionsprodukte erhalten werden. Trotzdem könnte eine stark gehinderte Ketogruppe vorliegen.

Über die Konstitution der Verbindung $C_{24}H_{32}O_8$ ist somit noch keine sichere Aussage möglich. Wir stellen versuchsweise die Formel VI zur Diskussion. Da diese Formel aber zwei tertiäre Hydroxylgruppen aufweist, ist sie kaum geeignet, die Bildung eines Diacetyl-Derivates in befriedigender Weise zu erklären. Formel VI scheint daher wohl noch weniger gesichert zu sein, als die beiden anderen oben erwähnten Formeln IV und V.

Grateful acknowledgment is made to Messrs. *A. G.* and *Frederic Rosengarten* for a gift to the University of Pennsylvania for the purpose of supplementing the stipend of the *George Leib Harrison* Fellowship held by *W. A. L. Jr.*, 1937—1938.

Experimenteller Teil¹⁾.

(Mitarbeitet von *St. Kaufmann*).

Ozonisation des Additionsproduktes von Maleinsäureanhydrid an Lävopimarsäuremethylester.

30 g des Adduktes vom Smp. 213—215° werden in 900 cm³ reinem Eisessig bei Wasserbadtemperatur gelöst. Nach dem Abkühlen fallen 2,5 g Addukt aus, die abfiltriert werden. Die Ozonisation wird in der gleichen Weise wie früher angegeben²⁾ ausgeführt. Man wählt für den Sauerstoffstrom eine Geschwindigkeit von 20—25 L/Std. Nach ungefähr 12 Stunden beginnt ein feines Krystallpulver auszufallen und nach 22—32 Stunden ist das Maximum des Niederschlages erreicht; die Lösung nimmt eine gelbgrüne Farbe an. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wird dieser über Ätznatron und Phosphorpentoxyd getrocknet; Ausbeute 2,6—3,1 g. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig hat die Substanz den Smp. 252—253° unter Zersetzung und nach vorherigem Sintern. Die Verbindung erscheint unter dem Mikroskop einheitlich; sie krystallisiert in ganz feinen Nadelchen, die manchmal mikrokrystalline Struktur aufweisen.

3,709; 3,516 mg Subst. gaben	8,859; 8,333 mg CO ₂ und	2,429; 2,357 mg H ₂ O
3,318; 4,115 mg Subst. gaben bei der Methoxyl-Bestimmung	1,872; 2,259 mg AgJ	
$C_{25}H_{34}O_8$	Ber. C 64,92	H 7,41
	Gef. „ 65,18; 64,68	„ 7,33; 7,50
		OCH ₃ 6,71%
		„ 7,45; 7,25%

Das gelbe Filtrat der Verbindung $C_{25}H_{34}O_8$ wird am Wasserbad 1 Stunde und dann nach Zusatz von 200 cm³ Wasser weitere 2 Stunden erhitzt. Sodann wird die Lösung im Vakuum bei Wasserbadtem-

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Helv. 21, 586 (1938).

peratur auf 100 cm³ eingeengt. Nach 5-stündigem Stehen gibt man unter lebhaftem Schütteln 25 cm³ Wasser zu, wobei nach einigen Minuten die charakteristischen Krystalle des Ausgangsproduktes ausfallen. (Fraktion A — 2,8 g.) Die Mutterlauge wird mit weiteren 25 cm³ Wasser versetzt, wodurch ein neuer Niederschlag entsteht. (Fraktion B — 2,4 g.) Das Filtrat von B gibt nach Zusatz von 50 cm³ Wasser 0,9 g krystallines Produkt (Fraktion C). Nach Wiederholung der Operation mit dem Filtrat von C erhält man 0,5 g Substanz (Fraktion D). Die Fraktionen A, B, C und D werden nach Pulverisieren zusammengegeben und mit 50 cm³ Aceton kalt digeriert. Der nicht gelöste Teil wird in der geringsten Menge heissem Aceton gelöst und der Krystallisation überlassen. Die durch Digerierung erhaltene Lösung wird auf 25 cm³ eingeengt und ebenfalls durch Stehen zur Krystallisation gebracht. Durch systematische Fraktionierung erhält man im schwer löslichen Teil dicke rechteckige Plättchen vom konstanten Smp. 289—290° nach vorherigem Sintern. Ausbeute 2,3 g. Der leichter lösliche Teil besteht hauptsächlich aus Ausgangsmaterial (4,2 g). Die Substanz vom Smp. 289—290° gibt folgende Analysenwerte:

3,602; 3,779 mg Subst. gaben 9,21; 9,64 mg CO₂ und 2,59; 2,72 mg H₂O

3,849 mg Subst. gaben bei der Methoxylbestimmung 2,248 mg AgJ

a) 19,502 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 6,117 cm³ 0,01-n. KOH.

Die Substanz ist ausserordentlich schwer löslich und die Titration kommt erst nach mehrmaligem Kochen zum Endpunkt.

b) 22,648 mg Subst. wurden mit 0,5-n. KOH 26 Stunden gekocht.

Verbrauch 1,093 cm³ 0,1-n. KOH.

C ₂₅ H ₃₄ O ₆	Ber. C 69,74	H 7,96	OCH ₃ 7,21%
			Äqu.-Gew. 1-bas. 430, 2-bas. 215
Gef. „	69,78; 69,62	„ 8,05; 8,05	„ 7,71%
			Äqu.-Gew. a) 318,8, b) 207,2

Das Filtrat der Fraktion D gibt nach Zusatz von 25—28 cm³ Wasser eine Trübung, die nach längerem Stehen in einen feinen krystallinen Niederschlag übergeht. Der Wasserzusatz wird stufenweise wiederholt, bis das Volumen der Flüssigkeit 800—1000 cm³ erreicht. Man erhält so 2,2 g feine Nadeln, die aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert bei 226—227° schmelzen. Aus Aceton-Petroläther erhält man lange Prismen vom Smp. 220—221°. Beide Präparate geben die gleichen Analysenwerte.

3,719; 3,718; 3,447 mg Subst. gaben 9,533; 9,511; 8,820 mg CO₂ und 2,637; 2,628; 2,480 mg H₂O

3,587; 3,787 mg Subst. gaben bei der Methoxylbestimmung 2,120; 2,260 mg AgJ

a) 17,706 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 4,018 cm³ 0,01-n. KOH

b) 19,900 mg Subst. wurden mit 0,5-n. KOH 44 Stunden gekocht.

Verbrauch 0,948 cm³ 0,1-n. KOH.

C ₂₅ H ₃₄ O ₆	Ber. C 69,74	H 7,96	OCH ₃ 7,22%
			Äqu.-Gew. 1-bas. 430, 2-bas. 215
Gef. „	69,95; 69,81; 69,83	„ 7,93; 7,91; 8,05	OCH ₃ 7,81; 7,88%
			Äqu.-Gew. a) 440,7, b) 210

Dimethylester. 100 mg reines Produkt vom Smp. 226° werden in wenig Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung im Überschuss verestert. Nach Wegdampfen des Lösungsmittels krystallisiert der Ester beim Zusatz von Pentan. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Pentan erhält man dünne Prismen, die bei 182—183° schmelzen.

3,658 mg Subst. gaben 9,403 mg CO₂ und 2,675 mg H₂O

3,707 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 4,968 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃.

18,900 mg Subst. wurden mit 0,5-n. KOH 44 Stunden gekocht.

Verbrauch 0,873 cm³ 0,1-n. KOH.

C ₂₆ H ₃₆ O ₆	Ber. C 70,24	H 8,16	2 OCH ₃ 13,96%	Äqu.-Gew. 2-bas. 223
	Gef. „ 70,15	„ 8,18	„ 13,85%	„ „ 217

Oxydation des Additionsproduktes von Maleinsäureanhydrid an Lävopimarsäure mit Kaliumpermanganat.

5 g Addukt vom Smp. 226—227° werden in einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd (= 3 Mol) in 75 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 10° abgekühlt und zu einer gekühlten Lösung von 1,4 g Kaliumpermanganat (= 1,05 Atomäquivalente Sauerstoff) in 75 cm³ Wasser zugegeben. Die Mischung wird gut durchgeschüttelt und während 6 Stunden stehen gelassen, wobei die Permanganatfarbe verschwindet. Die Temperatur beträgt während der Oxydation 10—12°. Nach dem Abfiltrieren vom Braunstein wird das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt und zu einem Viertel seines ursprünglichen Volumens eingedampft. Die abgekühlte Lösung wird dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der voluminöse Niederschlag abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Die so gewonnene gut getrocknete Substanz wird in 25 cm³ Aceton oder Methanol gelöst und die Lösung mit Wasser (etwa 20—25 cm³) bis zur Trübung versetzt. Beim Stehen scheidet sich eine krystalline Masse ab. Diese Krystalle werden aus Aceton fraktioniert krystallisiert. In der leichter löslichen Fraktion erhält man ein Produkt vom Smp. 194—196° (dünne Prismen oder Nadeln) in etwa 25—35-proz. Ausbeute neben dem schwerer löslichen Ausgangsmaterial (6—10%). Die Substanz ist sehr hygroskopisch. Erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigester und 10-stündiges Trocknen im Hochvakuum bei 120° erhält man ein Präparat, das richtige Analysenwerte gibt. Smp. 211 bis 212°.

3,859; 3,980 mg Subst. gaben 9,80; 10,09 mg CO₂ und 2,68; 2,75 mg H₂O

a) 14,611 mg; 13,563 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 6,948 cm³; 6,632 cm³ 0,01-n. NaOH

b) 20,676; 21,370 mg Subst. wurden mit 1-n. KOH 40 Stunden gekocht.

Verbrauch 1,065; 1,043 cm³ 0,1-n. KOH.

C ₂₄ H ₃₂ O ₆	Ber. C 69,21	H 7,74%	Äqu.-Gew. 2-bas. 208,2, 3-bas. 138,8
	Gef. „ 69,30; 69,18	„ 7,77; 7,73%	Äqu.-Gew. a) 210,3; 204,5 b) 194,1; 204,9

Dimethylester. 100 mg der oben beschriebenen Verbindung vom Smp. 211—212° werden in 5 cm³ Äther suspendiert und mit einer ätherischen Diazomethanlösung im Überschuss versetzt. Nach Beendigung der Umsetzung wird mit Benzol verdünnt, die Benzol-lösung mit verdünnter Natronlauge und nachher mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Beim Konzentrieren fallen dünne, unregelmässige hexagonale Blättchen aus. Nach Umkrystallisation aus Benzol schmilzt der Ester bei 182—184°. Mit Tetranitromethan wird eine deutliche Gelbfärbung beobachtet.

3,873; 3,910 mg Subst. gaben 9,95; 10,047 mg CO₂ und 2,77; 2,836 mg H₂O
 3,767; 3,774 mg Subst. gaben bei der Methoxylbestimmung 4,015; 4,102 mg AgJ
 21,060; 20,510 mg Subst. wurden mit 1-n. alkohol. KOH 40 Stunden gekocht. Verbrauch
 1,120; 1,320 cm³ 0,1-n. KOH.

C ₂₆ H ₃₀ O ₆	Ber. C 70,24	H 8,16	OCH ₃ 14,09%
			Äqu.-Gew. 2-bas. 222,2, 3-bas.148,1
	Gef. „ 70,11; 70,12	„ 8,00; 8,11	OCH ₃ 14,08; 14,36%
			Äqu.-Gew. 188,0; 155,4

Die Mutterlauge von der Krystallisation der Substanz C₂₄H₃₂O₆ werden am Wasserbad eingedampft, bis sich ein gelbes Harz abscheidet. Dieses wird in Aceton gelöst und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des letzteren wird das Lösungsmittel zur Hauptsache weggedampft und der Rückstand mit Essigester versetzt. Das Entfernen des Lösungsmittels und Zufügen von frischem Essigester wird dreimal wiederholt. Nach dem letzten Eindampfen scheiden sich beim Stehen lange Nadeln aus, die bei 250—252° nach vorherigem Sintern schmelzen. Weitere Krystallisation aus wässerigem Aceton oder Essigester ändert den Schmelzpunkt nicht. Das Lösungsmittel kann man im Hochvakuum bei 100° vollständig entfernen. Das Präparat ist nicht hygroskopisch.

3,852; 3,780; 3,762 mg Subst. gaben 9,72; 9,54; 9,47 mg CO₂ und 2,82; 2,77; 2,72 mg H₂O
 a) 12,868; 16,067 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 6,393 cm³; 7,804 cm³
 0,01-n. KOH

b) 21,050 mg Subst. wurden mit 1-n. alkohol. KOH 40 Stunden gekocht.
 Verbrauch 1,457 cm³ 0,1-n. KOH

C ₂₄ H ₃₄ O ₆	Ber. C 68,89	H 8,13%
		Äqu.-Gew. 2-bas. 209, 3-bas. 139,3
	Gef. „ 68,86; 68,87; 68,70	„ 8,19; 8,20; 8,08%
		Äqu.-Gew. a) 201,3; 205,9 b)144,5

Dimethylester. 50 mg Substanz vom Smp. 250—252° werden in der gleichen Weise wie die Verbindung C₂₄H₃₂O₆ verestert. Der erhaltene Ester wird in Benzol-Petroläther (1:2) gelöst. Beim Stehen scheiden sich grosse Polyeder aus. Nach Umkrystallisation aus Benzol-Petroläther schmilzt der Ester bei 218—220°. Mit Tetranitromethan wird keine Gelbfärbung beobachtet.

3,814; 3,707 mg Subst. gaben 9,74; 9,56 mg CO₂ und 2,84; 2,84 mg H₂O
 5,299 mg Subst. gaben bei der Methoxylbestimmung 5,503 mg AgJ
 20,640 mg Subst. wurden mit 0,5-n. alkohol. KOH 24 Stunden gekocht.
 Verbrauch 1,367 cm³ 0,1-n. KOH

C ₂₆ H ₃₈ O ₆	Ber. C 69,95	H 8,58	OCH ₃ 13,90%	Äqu.-Gew. 3-bas. 148,8
	Gef. „ 69,69; 70,36	„ 8,33; 8,58	„ 13,72%	„ 151,0

Oxydation der Verbindung C₂₄H₃₂O₆ mit Kaliumpermanganat.

10 g der wasserfreien Verbindung werden in einer Lösung von 2,9 g (= 3 Mol) Natriumhydroxyd in 100 cm³ Wasser gelöst und zu einer Lösung aus 8 g Permanganat (= 3,15 Atomäquivalente Sauerstoff) in 700 cm³ Wasser zugegeben. Man lässt die Mischung etwa 50—65 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Permanganatfarbe verschwindet. Nach Abfiltrieren des Braunstein-Schlammes wird das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt und auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens eingedampft. Man gibt zur abgekühlten Lösung einen geringen Überschuss von verdünnter Salzsäure, nutsch den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser (Fraktion 1). Das Filtrat wird mit Soda neutralisiert und auf 200 cm³ eingeeengt. Es wird wiederum ein geringer Überschuss von verdünnter Salzsäure zugefügt. Der erhaltene Niederschlag (Fraktion 2) wird wie Fraktion 1 behandelt und die Operation mit dem Filtrat nach Einengen auf 100 cm³ wiederholt (Fraktion 3). Die Fraktionen, die von harziger Konsistenz sind, werden getrennt in folgender Weise behandelt. Sie werden in der kleinsten Menge heissem Wasser gelöst und die Lösungen am Wasserbad stufenweise eingedampft. Das zuerst ausgeschiedene braune Harz wird entfernt. Wenn die Lösung auf etwa die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft ist, scheidet sich eine weisse Kruste von Kryställchen aus. Diese werden dann zweimal aus Methanol-Wasser umkrystallisiert, wobei man dünne, unregelmässige, oktagonale Blättchen erhält, die bei 307—308° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 12—18%. Am meisten von diesem Produkt erhält man aus der Fraktion 1, während die beiden anderen Fraktionen weniger und unreinere Präparate liefern.

3,690; 3,877 mg Subst. gaben 8,71; 9,14 mg CO₂ und 2,33; 2,49 mg H₂O
 a) 15,361; 9,452 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 3,835; 2,275 cm³
 0,01-n. KOH
 b) 19,975 mg Subst. wurden mit 0,5-n. alkohol. KOH 24 Stunden gekocht.
 Verbrauch 1,263 cm³ 0,1-n. KOH

C ₂₄ H ₃₂ O ₈	Ber. C 64,25	H 7,17	Äqu.-Gew. 1-bas. 448; 3-bas. 149
	Gef. „ 64,42; 64,34	„ 7,07; 7,19%	„ a) 400,5; 415,5, b) 158

Methylester. 50 mg der oben beschriebenen Substanz werden in üblicher Weise mit Diazomethan in den Methylester umgewandelt. Der erhaltene Ester wird in Benzol gelöst. Beim Konzentrieren

der Benzollösung scheiden sich feine Nadeln aus, die zur Analyse nochmals aus Benzol umkrystallisiert werden. Smp. 276—278° unter Zersetzung und nach vorherigem Sintern.

3,790; 3,938 mg Subst. gaben 9,04; 9,33 mg CO₂ und 2,55; 2,63 mg H₂O
 4,789; 4,839; 3,127; 3,930 mg Subst. gaben bei der Methoxylbestimmung 2,544; 2,657;
 1,617; 1,962 mg AgJ
 4,661 mg Subst. gaben bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung 0,48 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)
 23,420 mg Subst. wurden mit 1-n. KOH 24 Stunden gekocht und 40 Stunden kalt stehen
 gelassen. Verbrauch 1,530 cm³ 0,1-n. KOH

C ₂₅ H ₃₄ O ₈	Ber. C 64,93	H 7,36	OCH ₃ 6,71	
				2 „H“ 0,44% Äqu.-Gew. 3-bas.154
Gef. „	65,09; 64,66	„ 7,53; 7,47	„ 7,03; 7,25; 6,83; 6,59	
				2 „H“ 0,46% Äqu.-Gew. 153,1

Diacetat. 600 mg Substanz werden in 15 cm³ Pyridin gelöst und mit 15 cm³ Acetanhydrid versetzt. Das Gemisch wird am Dampfbad 18 Stunden erhitzt, wonach die Lösung völlig eingedampft wird. Der dunkel-braune Rückstand wird in Essigester gelöst, die Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Wegdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 cm³ heissem Methanol gelöst. Nach Zusatz von 10 cm³ Wasser entsteht ein Niederschlag, der nochmals in Methanol gelöst und mit Wasser gefällt wird. Nach systematischer Wiederholung dieser Operation erhält man schliesslich 45 mg einer hygroskopischen, in grossen, dünnen Blättchen krystallisierenden Verbindung, die bei 273—275° schmilzt. Zur Analyse wird aus Essigester-Petroläther umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert bleibt.

3,961 mg Subst. gaben 9,138 mg CO₂ und 2,459 mg H₂O
 11,470 mg Subst. verbrauchten bei der *F. v. Viditz*'schen Acetyl-Bestimmung 4,237 cm³
 0,01-n. KOH

C ₂₈ H ₃₆ O ₁₀	Ber. C 63,14	H 6,81	2 COCH ₃ 16,17%
Gef. „	62,96	„ 6,95	„ 15,89%

Die Analysen sind in unserer mikroanalytischen Abteilung ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
 Hochschule, Zürich.