

0.1419 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{14}H_9O_3N$ . Ber. N 15.73. Gef. N 15.96.

Phenyl-nitrophenyl-furodiazol ist wenig in Äther und kaltem, besser in heißem Alkohol, nicht in Wasser löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung keinen Niederschlag.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 11. Dezember 1913.

## 519. Riko Majima und Ikuya Nakamura:

### Über den Hauptbestandteil des Japanlacks.

#### (IV. Mitteilung <sup>1)</sup>): Elnige Derivate des Hydro-urushiols.)

(Eingegangen am 12. Dezember 1913.)

Vor einem Jahre hat der eine von uns über das Hydrourushiol<sup>2)</sup> berichtet, welches das Reduktionsprodukt von Urushiol, dem Hauptbestandteil des Japanlacks, bildet. Da es der erste krystallinische Abkömmling des Urushiols ist, scheint uns seine weitere Erforschung sehr wichtig und auch reizvoll, und deshalb haben wir uns sofort damit beschäftigt.

Im Gegensatz zu Urushiol selbst gibt das hydrierte Produkt verschiedene leicht krystallisierbare und gut charakterisierte Derivate. Die Bildung des Bleisalzes und der Dibenzoyl- und Bis-*m*-dinitro-benzoyl-Derivate und die leichte Substituierbarkeit durch ein oder zwei Atome Brom scheint uns das Vorhandensein einer *o*-Dihydroxyl-Gruppe in dem Molekül des Hydrourushiols zu bestätigen.

Da das Hydrourushiol von Salpetersäure zu heftig angegriffen wird, so ersetzen wir es durch seinen Dimethyläther, um die Wirkung dieses Reagenses zu erforschen. Hydrourushiol-dimethyläther verwandelt sich dadurch in Eisessig-Lösung sehr leicht in das Mononitroderivat, das sich dann mit rauchender Salpetersäure leicht in die Dinitroverbindung überführen läßt. Die beiden Substanzen krystallisieren in schönen Nadeln und erweisen sich als die geeignetsten Körper zur Identifizierung von Hydrourushiol-dimethyläther. Mit Zinkstaub und Eisessig läßt sich das Mononitroderivat leicht zum Aminoderivat reduzieren.

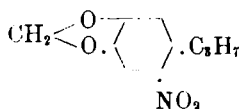
Die Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetyl-hydrourushiol erfolgt viel langsamer, als auf Hydrourushiol-dimethyläther; um die Nitrierung auszuführen, muß man das erstere mit einem Gemisch von

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: B. 40, 4390 [1907]; 42, 1418, 3664 [1909]; 45, 2727 [1912].

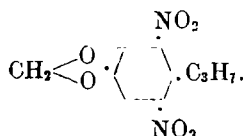
<sup>2)</sup> B. 45, 2728 [1912].

konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit erwärmen. Dabei werden in das Molekül des Diacetyl-hydrourushols zwei Nitrogruppen eingeführt, während gleichzeitig eine Acetylgruppe durch Verseifung verloren geht. Daß die Phenole selbst am leichtesten, weniger leicht ihre Alkyläther und am schwierigsten die Acetyl-derivate von Salpetersäure angegriffen werden, ist eine wohl-bekannte Tatsache; sie wurde kürzlich von Klemenc<sup>1)</sup> auch beim Guajacol bestätigt. Genau dieselben Verhältnisse herrschen auch bei der Nitrierung des Hydrourushols.

Das Verhalten von Hydrourushiol-dimethyläther bei der Nitrierung ist außerdem dem des Dihydro-safrols sehr ähnlich, das von Thoms und Biltz<sup>2)</sup> untersucht worden ist. Diese Substanz liefert bei ähnlichen Verfahren, wie beim Hydrourushiol-dimethyläther, leicht Mono- und Dinitro-derivate. Die beiden Forscher haben auch die Stellung der Nitrogruppe, wie hier angegeben, festgestellt:

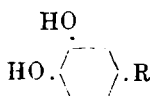


Mononitro-dihydro-safrol.

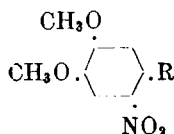


Dinitro-dihydro-safrol.

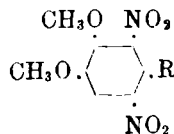
Daß im Molekül des Hydrourushols neben zwei zu einander in *ortho*-Stellung stehenden Hydroxylgruppen noch eine große, vielleicht die normale Struktur besitzende Seitenkette vorhanden sein wird, hat der eine von uns wiederholt betont. Inbezug auf die relative Stellung dieser Alkylgruppe zu den Hydroxylen kann man vorläufig jene Stellung, die in *para* zu einem Hydroxyl und in *meta* zu dem andren steht, als die wahrscheinlichste annehmen, da in verschiedenen wohl-bekannten Naturprodukten, wie z. B. Eugenol, Safrol, Coniferylalkohol, Vanillin und Adrenalin, die alle als die Abkömmlinge des *o*-Dihydroxy-benzols festgestellt worden sind, diese Stellung von der Seitenkette bevorzugt worden ist. Unter dieser Voraussetzung und bei der oben beschriebenen Analogie mit Dihydro-safrol nehmen wir für das Hydrourushiol und seine nitrierten Äther folgende Struktur an:



Hydrourushiol



Mononitro-hydrourushiol-dimethyläther



Dinitro-hydrourushiol-dimethyläther

<sup>1)</sup> M. 33, 701 [1912].<sup>2)</sup> Ar. 242, 85 [1904].

Um die Natur der Seitenkette R zu erkennen, oxydierten wir Hydrourushiol in Aceton-Lösung mit Kaliumpermanganat. Unsere Erwartung, dadurch irgend eine höhere Fettsäure zu gewinnen, wurde verwirklicht; mit einer verhältnismäßig guten Ausbeute wurde eine Säure vom Schmp.  $62^{\circ}$  erhalten, die sich dann bald als Palmitinsäure identifizieren ließ. Durch diesen Befund hat unsere Annahme, daß die Seitenkette R eine große normale Alkylgruppe ist, einen sicheren Beweis erhalten, aber gleichzeitig müssen wir die Größe der Seitenkette zu  $C_{15}H_{31}$  annehmen statt zu  $C_{14}H_{29}$ , wie dies bisher geschehn ist, weil sonst die Bildung von Palmitinsäure durch die Oxydation unerklärlich wäre. Infolgedessen müssen die Molekularformeln des Hydrourushiois resp. Urushiois und aller seiner Derivate auch eine entsprechende Vergrößerung erfahren. Diesen Unterschied in der Zusammensetzung kann man, wie in dem experimentellen Teil angegeben werden wird, durch die Analyse (oder Mol.-Gew.-Bestimmung) nur sehr schwer erkennen, und unsere analytischen Daten liegen auch meistens zwischen den aus beiden Formeln berechneten Werten.

Um diese Frage und gleichzeitig auch die relative Stellung der Alkylgruppe aufzuklären, versuchten wir Körper von der Konstitution des 3,4-Dimethoxy-1-tetradecyl-benzols und 3,4-Dimethoxy-1-pentadecyl-benzols synthetisch darzustellen. Wie in der nächsten Abhandlung<sup>1)</sup> mitgeteilt werden wird, glauben wir diese höheren Phenole tatsächlich erhalten zu haben. Aber leider stimmten diese synthetischen Produkte nicht mit unserem Hydrourushiol-dimethyläther überein. Indessen liegen hier Isomere vor, die sich in mancher Hinsicht ziemlich ähnlich verhalten. Die jetzt von uns in Angriff genommenen Arbeiten über den Grund dieser Diskrepanz werden weiteres Licht auf die Natur des Urushiois werfen.

### Experimenteller Teil.

#### Hydro-urushiol<sup>2)</sup>.

60 g des nicht destillierten Urushiois wurden in ätherischer Lösung nach der Willstätterschen Methode mit Wasserstoff und Platin katalytisch reduziert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels gingen von dem Rückstand, unter 0.2—0.5 mm Vakuum destilliert, 38 g leicht gelblich gefärbtes, bald krystallinisch erstarrendes Öl über, das, unter demselben Druck nochmals destilliert, zwischen  $185$ — $195^{\circ}$  sott, wobei der erste und letzte Teil des Destillates getrennt aufgefangen wurde. Das Hauptdestillat wurde zweimal aus Xylol umkrystallisiert, mit Petroläther gut gewaschen und im Vakuum über

<sup>1)</sup> Vergl. S. 4089.

<sup>2)</sup> Vergl. B. 45, 2728 [1912].

konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Es wog 24 g. Zur Analyse wurde dieser Körper nochmals aus unterhalb 50° siedendem Petroläther umkrystallisiert, wobei sich die einmal aus Xylol umkrystallisierte Substanz nicht mehr als eine Gallerte, sondern leicht filtrierbar ausschied. Sie bildet feine Nadeln und schmilzt bei 58.5—59°. In den ersten und letzten Fraktionen konnten wir keinen anderen Körper als Hydrourushiol finden.

0.1575 g Subst.: 0.4522 g CO<sub>2</sub>, 0.1578 g H<sub>2</sub>O. — 0.1616 g Subst.: 0.4635 g CO<sub>2</sub>, 0.1616 g H<sub>2</sub>O. — 0.1480 g Subst.: 0.4256 g CO<sub>2</sub>, 0.1513 g H<sub>2</sub>O. — 0.1761 g Subst.: 0.5061 g CO<sub>2</sub>, 0.1760 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.38, H 11.20.

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>. » » 78.62, » 11.33.

Gef. » 78.30, 78.22, 78.43, 78.38, » 11.21, 11.19, 11.49, 11.19,

Bleisalz: 0.5 g Hydrourushiol wurden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Bleiacetat in 30 ccm Alkohol versetzt, wobei sich die Bleiverbindung als ein weißer Niederschlag sofort ausschied. Beim Filtrieren färbt sich der Rückstand etwas bläulich und das Filtrat blau. Das Bleisalz wurde erst über konzentrierter Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknet und analysiert.

0.3606 g Subst.: 0.2076 g PbSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Pb. Ber. Pb 40.50.

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>Pb. » » 39.42. Gef. Pb 39.33

Dibenzoyl-Derivat: Die Lösung von 1 g Hydrourushiol in 5 ccm absolutem Äther wurde mit 1 g Benzoylchlorid versetzt und geschüttelt, und nach ca. 1 Stunde unter Zugabe von Kalilauge nochmals geschüttelt. Beim Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein bald krystallinisch erstarrender Rückstand, der sich beim Umkrystallisieren aus warmem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 59—60.5° ausschied.

0.1977 g Subst.: 0.1460 g H<sub>2</sub>O. — 0.1124 g Subst.: 0.3247 g CO<sub>2</sub>, 0.0825 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>. Ber. C 79.32, H 8.23.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>. » » 79.49, » 8.39.

Gef. » 78.80, » 8.26, 8.21.

Bis-*m*-dinitrobenzoyl-Derivat: 1 g Hydrourushiol und 1.5 g *m*-Dinitrobenzoylchlorid wurden in 5 ccm absolutem Äther gelöst und unter Rückfluß auf dem Wasserbade 4 Stunden gekocht. Dann schied sich beim Schütteln mit 30 ccm Äther und 2-*n*-Kalilauge daraus ein weder in Alkali noch in Äther löslicher Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Salzsäure aus 200 ccm Alkohol umkrystallisiert wurde. Er bildet weiße, kleine, kugelförmige Krystallbündel, ist leicht löslich in Aceton und Benzol, aber unlöslich in Petroläther und schmilzt bei 93°.

0.1553 g Subst.: 0.3405 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O. — 0.1261 g Subst.: 8.5 ccm N (14°, 754.7 mm).

[(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>. Ber. C 58.76, H 5.52, N 8.07.

[(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>. » » 59.29, » 5.69, » 7.91.

Gef. » 59.80, » 5.77, » 7.91.

## Die Brom-Substitutionsprodukte des Hydro-urushiol.

Monobrom-diacetyl-hydrourushiol: 0.7 g Hydrourushiol, in Schwefelkohlenstoff-Lösung, wurden mit Brom (1 Mol.) in demselben Lösungsmittel versetzt, wobei die Bromfarbe sofort verschwindet. Da beim Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck der Rückstand nicht krystallisierte, kochten wir ihn 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid. Dann wurde der Überschuß des Reagenses unter vermindertem Druck abdestilliert; beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus Methylalkohol schieden sich farblose Krystalle vom Schmp. 35—43° aus. Obwohl noch nicht ganz rein, gaben sie bei der Analyse die annähernd auf das Monobromderivat stimmenden Zahlen.

0.1620 g Sbst.: 0.0651 g AgBr. — 0.3612 g Sbst.: 0.1533 g AgBr.

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ . Ber. Br 17.03.

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ . Ber. Br 16.54. Gef. Br 17.13, 18.36.

Dibrom-hydrourushiol: 0.7 g Hydrourushiol wurden in ähnlicher Weise wie im vorhergehenden Falle mit der doppelten Menge Brom (2 Mol.) behandelt. Während ein Molekül von Brom sich schnell entfärbte, reagierte das zweite Molekül viel langsamer. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels krystallisierten wir den Rückstand aus Petroläther um: braunes Pulver, Schmp. 60—66°. Die Analyse stimmt beinahe mit der Formel des Dibromderivates überein.

0.1746 g Sbst.: 0.1374 g AgBr.

$(\text{OH})_2\text{C}_6\text{HBr}_2\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ . Ber. Br 34.44.

$(\text{OH})_2\text{C}_6\text{HBr}_2\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ . Ber. Br 33.43. Gef. Br 33.40.

## Mononitro-hydrourushiol-dimethyläther,

8 g Hydrourushiol-dimethyläther, in 80 ccm Eisessig, wurden mit einer Lösung von 30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) in 20 ccm Eisessig versetzt und auf einem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit fing das Reaktionsgemisch unter Entwicklung von rotbraunem Dampf gelinde zu sieden an, worauf es, schnell abgekühlt, das in schönen, langen Nadeln krystallisierende Mononitroderivat ausschied, dessen Menge sich noch durch Abkühlen mit Eis stark vermehrt. Die Ausbeute betrug 7.5 g. Umkrystallisiert aus Alkohol, schmilzt es bei 72—73°. Es ist leicht löslich in Aceton, Essigester, warmem Alkohol und warmem Eisessig, aber schwer löslich in den zwei letzten Lösungsmitteln in der Kälte.

0.1364 g Sbst.: 0.3498 g  $\text{CO}_2$ , 0.1240 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1673 g Sbst.: 0.4278 g  $\text{CO}_2$ , 0.1494 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1818 g Sbst.: 5.65 ccm N (13°, 754.6 mm). — 0.1556 g Sbst.: 4.75 ccm N (11°, 759.7 mm).

$(\text{NO}_2)(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ . Ber. C 69.60, H 9.83, N 3.69.

$(\text{NO}_2)(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ . » » 70.17, » 10.00, » 3.56.

Gef. » 69.95, 69.73, » 10.17, 9.99, » 3.71, 3.72.

## Dinitro-hydrourushiol-dimethyläther.

1 g Mononitro-hydrourushiol-dimethyläther wurde mit 15 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) ca. 10 Minuten erwärmt, bis die Säure zu sieden begann, dann schnell abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Beim Umkrystallisieren mit 30 ccm kochendem Alkohol schied sich das Dinitroderivat in beinahe farblosen, langen, flachen Krystallen, Schmp. 83°, aus. Mit der Zeit färbt es sich allmählich gelb.

0.1679 g Sbst.: 0.3878 g CO<sub>2</sub>, 0.1264 g H<sub>2</sub>O. — 0.1149 g Sbst.: 6.35 ccm N (12.5°, 756.9 mm).

(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>. Ber. C 62.22, H 8.55, N 6.60.

(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>. » » 62.97, » 8.74, » 6.39.

Gef. » 62.65, » 8.42, » 6.63.

## Amino-hydrourushiol-dimethyläther.

Mononitro-hydrourushiol läßt sich sehr leicht reduzieren, wofür sich das folgende Verfahren am besten bewährt.

2.5 g Mononitroderivat in 100 ccm Äther wurde mit 4 ccm Eisessig und 3 g Zinkstaub ca. 15 Minuten geschüttelt, wobei die Lösung sich gelblich färbte. Dann wurden nochmals 4 ccm Eisessig und 3 g Zinkstaub hinzugefügt und noch 2 Stunden lang geschüttelt, wobei die gelbe Farbe beinahe verschwand. Die abfiltrierte und mit Wasser und Kalilauge gut gewaschene, ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas durch die abfiltrierte, ätherische Lösung schied sich das salzsaure Salz der neuen Base als weißer Niederschlag aus, und die ätherische Lösung färbte sich rot. Umkrystallisiert aus absolutem Alkohol weiße Krystalle, Schmp. 152—153°. Mit der Zeit färbt es sich allmählich bläulich grau.

0.5040 g Sbst.: 0.1786 g AgCl. — 0.1656 g Sbst.: 5.1 ccm N (9°, 761 mm).

(NH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>.HCl. Ber. N 3.65, Cl 9.25.

(NH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>.HCl. » » 3.52, » 8.91.

Gef. » 3.76, » 8.75.

Die aus diesem Salz dargestellte und aus Petroläther umkrystallisierte, freie Base bildet etwas purpurfarbige, kleine, körnige Krystalle. Schmp. 65—66.5°.

0.1735 g Sbst.: 0.4820 g CO<sub>2</sub>, 0.1720 g H<sub>2</sub>O. — 0.1720 g Sbst.: 5.85 ccm N (14.3°, 747 mm).

(NH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>. Ber. C 75.58, H 11.26, N 4.01.

(NH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>. » » 75.96, » 11.37, » 3.86.

Gef. » 75.80, » 11.09, » 4.00.

Platindoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz und Platinchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet das Doppelsalz gelbe, feine Prismen, die gegen 178° schmelzen.

0.1398 g Sbst.: 0.0238 g Pt.

Ber. Pt 17.45 bzw. 17.27. Gef. Pt 17.03.

Acetylderivat: Durch 6-stündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid verwandelt sich die freie Base in das entsprechende Acetylderivat, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 66–67° schmilzt. Es färbt sich beim Aufbewahren bläulich purpurn.

#### Dinitro-monoacetyl-hydrourushiol.

Diacetyl-hydrourushiol erwies sich viel schwieriger nitrierbar als der Hydrourushiol-dimethyläther, und trotz des Erwärmens in Eis-essig-Lösung mit einer größeren Menge von Salpetersäure als bei dem Nitrieren des letzteren, muß man einige Tage warten, bis man Krystalle erhält. Von dem so gebildeten Produkte ist bis dahin schon eine Acetylgruppe durch Verseifung verloren gegangen. Dieselbe Substanz konnten wir aber viel schneller und mit besserer Ausbeute auf folgende Weise erhalten:

1.5 g Diacetyl-hydrourushiol wurde mit einem Gemisch von 15 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.52), 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 3 ccm 50-prozentiger rauchender Schwefelsäure unter häufigem Schütteln ca. 10 Minuten bis auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten gossen wir die Reaktionsmasse auf Eis; die abgeschiedenen, orange gefärbten Krystalle wurden mit Wasser gut gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Für die weitere Reinigung schüttelten wir die in Äther gelöste Substanz mit Kalilauge, wobei diese Verbindung sich als gelb gefärbtes Kaliumsalz abschied. Dieses Salz wurde dann von der Mutterlauge abfiltriert, gut gewaschen, durch Salzsäure zerlegt und wieder mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. So erhielten wir fast farblose Nadeln, Schmp 69–70.5°, die sich beim Aufbewahren aber allmählich gelblich färbten. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dieser Substanz grün.

0.1362 g Sbst.: 0.3064 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O. — 0.1017 g Sbst.: 5.6 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1122 g Sbst.: 6.1 ccm N (14°, 757 mm).

(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>)(OH)C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>.C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>. Ber. C 60.23, H 7.82, N 6.39.

(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>)(OH)C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>.C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>. » » 61.02, » 8.02, » 6.20.

Gsf. » 61.35, » 7.97, » 6.15, 6.42.

Kaliumsalz: 0.7 g Dinitro-acetyl-hydrourushiol, in ätherischer Lösung, wurde mit 2-n. Kalilauge geschüttelt, und der abgeschiedene schöne, gelbe Niederschlag von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser, Alkohol und Äther gut gewaschen, und aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Er ist leicht löslich in warmem Benzol und wenig löslich in Alkohol.

0.1178 g Sbst.: 6.0 ccm N (14.5°, 741 mm). — 0.4150 g Sbst.: 0.0738 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>)(KO)C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>.C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>. Ber. N 5.88, K 8.21.

(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>)(KO)C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>.C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>. » » 5.71, » 7.97.

## Dinitro-hydrourushiol.

2.5 g Dinitro-acetyl-hydrourushiol wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Die beim teilweisen Abdestillieren des Alkohols nach guter Abkühlung ausgeschiedenen Krystalle krystallisierten wir aus Methylalkohol um und erhielten leicht gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 122—122.5°. Ausbeute 2 g. Eisenchlorid färbt die ätherische Lösung dieser Substanz bläulich grün, während Natronlauge sie dunkelbraun färbt.

0.1664 g Sbst.: 9.8 ccm N (15.5°, 745.2 mm).

$(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ . Ber. N 7.07. Gef. N 6.88.

$(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ . „ „ 6.83.

## Dinitro-diacetyl-hydrourushiol.

0.5 g Dinitro-acetyl-hydrourushiol wurden mit 6 ccm Essigsäure-anhydrid und 1.5 g frisch geschmolzenem, essigsaurem Natrium zwei Stunden gekocht, nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die in üblicher Weise von der ätherischen Lösung isolierte und aus Methylalkohol umkrystallisierte Substanz bildet leicht braun gefärbte Krystallkörner und schmilzt bei 72.5—73.5°. Sie bildet kein Kaliumsalz und färbt sich nicht durch Eisenchlorid.

Die Oxydation von Hydro-urushiol durch  
Kaliumpermanganat.

3 g Hydrourushiol, in 200 ccm Aceton, wurden unter steter Rührung mit einer Lösung von 9.3 g Kaliumpermanganat in einem Gemisch von 500 ccm Aceton und 60 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Das Permanganat entfärbte sich sofort, und die Lösung nahm einen an die frisch gestrichenen Lackwaren erinnernden Geruch an. Nachdem etwa die Hälfte der Permanganat-Lösung hinzugegeben war, wurde die Entfärbung langsamer und gleichzeitig verschwand allmählich der eigentümliche Geruch. Als das ganze Oxydationsmittel zugesetzt war, erwärmten wir das Gemisch auf dem Wasserbade, bis das Permanganat sich entfärbte, und filtrierten es dann. Nachdem das Aceton von dem leicht gelblich gefärbten Filtrat abdestilliert und die hinterbliebene, wäßrige Lösung etwas eingeeengt war, säuerten wir den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure an, worauf sich ein reichlicher, gelblichweiß gefärbter Niederschlag abschied. Der Mangandioxyd-Schlamm wurde mit Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung abgedunstet. Beim Ansäuern dieses krystallinischen Rückstandes entwich viel Kohlensäuregas, es schied sich auch ein gelblichweißer Niederschlag ab, und außerdem konnten wir in der wäßrigen Lösung



Oxalsäure nachweisen. Der gelblichweiße Niederschlag wog insgesamt 1.75 g.

Um die Natur dieser Substanz festzustellen, oxydierten wir im ganzen 12 g Hydrourushiol und erhielten daraus 7.5 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser enthaltendem Alkohol erhielten wir 3.8 g schwach gelblich gefärbter Krystalle, die dann unter vermindertem Druck destilliert 3.25 g bald krystallinisch erstarrendes, weißes Destillat lieferten. Zweimal aus 95-prozentigem Alkohol umkrystallisiert gab dieser Körper 2.5 g glänzend weiße, flache Krystalle, Schmp. 61—62°. Nach dem Aussehen kann man sie schon als eine höhere Fettsäure erkennen, und in der Tat lassen sie sich auf Grund von Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung schnell als Palmitinsäure nachweisen. Dieser Schluß wurde durch die Mischprobe mit der Kahlbaumschen reinen Palmitinsäure bestätigt.

0.1416 g Sbst.: 0.3868 g CO<sub>2</sub>, 0.1545 g H<sub>2</sub>O. — 0.1482 g Sbst.: 0.4063 g CO<sub>2</sub>, 0.1616 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.92, H 12.59.  
Gef. » 74.44, 74.77, » 12.21, 12.20.

Titrierung mit alkoholischer  $\frac{1}{20.65}$ -n. Kalilauge.

0.3015 g Sbst.: 24.45 ccm KOH. — 0.4983 g Sbst.: 40.33 ccm KOH.  
C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 256. Gef. 254.7, 255.2.

Die Zersetzung von Hydro-urushiol durch Erhitzen<sup>1)</sup>.

Beim Erhitzen mit direkter Flamme unter gewöhnlichem Druck ging ein Teil des Hydrourushols unverändert über, aber allmählich trat Zersetzung ein, und der übrige Teil destillierte unter Abgabe von erst weißem, dann gelbem Dampf über. Der wäßrige Extrakt des Destillates zeigte die Reaktionen von Brenzcatechin.

Im Einschmelzrohr entweder 4 Stunden auf 350° oder 6 Stunden auf 390—400° erwärmt, verwandelte sich das Hydrourushiol in eine dunkelbraune, halbfeste Substanz, deren wäßriger Extrakt eine ebenso starke Brenzcatechin-Reaktion wie vorher zeigte.

So zersetzten wir insgesamt 9 g Hydrourushiol, aus dem vereinigten wäßrigen Extrakt der Produkte konnten wir ca. 0.4 g rohes Brenzcatechin isolieren, das nach der Reinigung bei 103—104° schmolz und bei der Mischprobe keine Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigte. Außer diesem Zersetzungsprodukte konnten wir keine andre bestimmte Substanz isolieren.

Sendai (Japan), Chemisches Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 40, 4392 [1907].