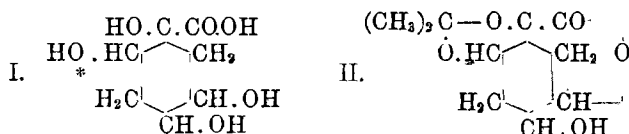


## 95. Hermann O. L. Fischer: Neue Derivate der Chinasäure.

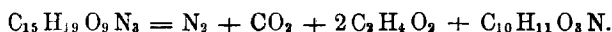
[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Januar 1921.)

Chinasäure läßt sich bekanntlich leicht in Abkömmlinge des Benzols überführen. Die verschiedenen Übergänge<sup>1)</sup> sind zwanglos auf Grund der Formel I von Erwig und Königs<sup>2)</sup>, in der nur die Stellung des mit \* bezeichneten Hydroxyls unsicher ist, zu erklären.



Bei der Untersuchung von Abkömmlingen der Tetracetyl-chinasäure<sup>3)</sup> habe ich nun gefunden, daß ihr Azid beim Erwärmen in einem indifferenten Lösungsmittel auf 90–95° fast quantitativ zerfällt in Stickstoff, Kohlendioxyd, Essigsäure und *N, O*-Diacetyl-*p*-aminophenol<sup>4)</sup>.



Die Reaktion läßt sich mit den in der Fußnote angeführten in Parallele setzen, übertrifft sie aber durch glatten Verlauf.

Gewonnen wird das Azid, indem man die Tetracetyl-chinasäure mit Chlorphosphor in ihr Chlorid verwandelt und dieses in wäßrig-acetonischer Lösung mit Natriumazid umsetzt.

Schon P. Echtermeier<sup>5)</sup> hat das Tetracetyl-chinasäure-chlorid darzustellen versucht. Er erzielte aber nur ein öliges Produkt. Ich habe das Chlorid als schön krystallisierte Substanz erhalten, die sich zu den verschiedensten Umsetzungen eignet, sich z. B. mit Anilin in wasserfreien Lösungsmitteln glatt zum Tetracetyl-chinasäure-anilid umsetzt<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Wöhler, A. 51, 145 [1844]; Woskresensky, A. 27, 68 [1838]; Lautemann, A. 125, 9 [1863]; Graebe, A. 138, 198 [1866]; Ciamician, B. 46, 1562 [1913].

<sup>2)</sup> Erwig und Königs, B. 22, 1457 [1889]

<sup>3)</sup> Erwig und Königs, loc. cit. <sup>4)</sup> Ladenburg, B. 9, 1529 [1876].

<sup>5)</sup> Echtermeier, Ar. 244, 37–57 [1906]; C. 1906, I 1343.

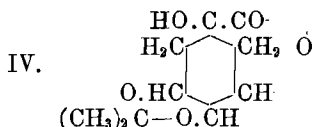
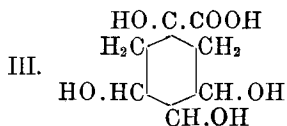
<sup>6)</sup> Sehr wahrscheinlich kann man mit seiner Hilfe auch den Rest der Acetyl-chinasäure nach den bekannten Methoden, wie sie E. Fischer und seine Schüler bei den acylierten Phenol carbonsäuren angewandt haben, in mehrwertige Alkohole und Kohlenhydrate einführen, und daraus durch nach-

Ferner habe ich beim Behandeln der Chinasäure mit schwach salzsäure-haltigem Aceton eine bei 140–141° schmelzende, schön kristallisierte Verbindung  $C_{10}H_{14}O_5$  erhalten, die offenbar die Aceton-Verbindung eines Chinasäure-lactons (Aceton-chinid) ist.

Sie läßt sich durch  $n_{10}$ -Salzsäure leicht in freies Chinid überführen, das aber im Gegensatz zu dem Präparat von Hesse<sup>1)</sup> optisch-aktiv und zwar, stark links drehend ist;  $[\alpha]_D^{17} = 17.13^\circ$  in Wasser. Hesse erhielt inaktives Chinid durch Erhitzen von Chinasäure auf 220–250°, wobei durch die hohe Temperatur die Substanz vielleicht racemisiert wird.

Durch die Darstellung des optisch-aktiven Chinids sind die Folgerungen, die Emde<sup>2)</sup> aus der Inaktivität dieses Körpers zieht, hinfällig. Das freie, optisch-aktive Chinid wurde durch Acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid in der Kälte in das bekannte Triacetyl-chinid von Erwig und Königs<sup>3)</sup> vom Schmp. 134–135° (korr.) (132° E. u. K.) übergeführt.

Geht man von der oben erwähnten Strukturformel der Chinasäure von Erwig und Königs aus und macht die Annahme, daß die Lactonbildung in der  $\gamma$ -Stellung stattfindet, so würde sich für die Acetonverbindung die Formel II. ergeben<sup>4)</sup>.



Die Formel ist aber mit allem Vorbehalt aufzunehmen, denn meine Beobachtungen stehen auch im Einklang mit der von H. Emde für die Chinasäure empfohlenen Formel III. Das Aceton-Chinasäure-lacton würde dann Formel IV. erhalten.

Für die Entscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten sind neue Beobachtungen nötig.

träglich die Abspaltung der Acetyle die entsprechenden Verbindungen der freien Chinasäure darstellen. Ich beabsichtige, solche Versuche auszuführen, da ähnliche Derivate der Chinasäure im Pflanzenreiche vorkommen können.

<sup>1)</sup> Hease, A. 110, 336 [1859].

<sup>2)</sup> H. Emde, Apotheker-Ztg. 32, 601 [1917].

<sup>3)</sup> Erwig und Königs, loc. cit.

<sup>4)</sup> Emil Fischer und Ernst Pfähler (B. 53, 1606 [1920]) zeigen, daß bei mehrwertigen Alkoholen Aceton stets mit zwei benachbarten Hydroxylgruppen reagiert.

Die im Aceton-Chinasäure-lacton noch freie Hydroxylgruppe habe ich in Gemeinschaft mit Heinrich Baerwind [mit Silberoxyd und Jodmethyl nach der Methode von Irvine methyliert und einen schönen, krystallisierten Monomethylkörper vom Schmp. 78—79° erhalten.

Wir haben auch chinasaures Methyl mit Silberoxyd und Jodmethyl methyliert und den Methylester der Tetramethyl-chinasäure erhalten, möchten aber auf seine Beschreibung verzichten, da der Körper inzwischen von Herzig und Ortony<sup>1)</sup> auf fast die gleiche Weise dargestellt wurde.

Beim Versuch, das freie Hydroxyl des Acetonchinids nach der Methode von Darzens<sup>2)</sup> mit Thionylchlorid und Pyridin durch Chlor zu ersetzen, hatten Heinrich Ohlendorf und ich bisher keinen Erfolg, wohl aber erhielten wir einen schön krystallisierten Körper vom Schmp. 104—105°, der nach seiner Zusammensetzung der neutrale Ester der schwefligen Säure mit 2 Mol. Aceton-chinid ist. Er soll weiter untersucht werden.

### Versuche.

Tetracetyl-chinasäure-chlorid,  $C_6H_7O_4(CO.CH_3)_4.CO.Cl$ .

Man stellt sich Tetracetyl-chinasäure nach der Vorschrift von Erwig und Königs<sup>3)</sup> dar, mit dem Unterschied, daß das Essigsäure-anhydrid durch Abdestillieren im Vakuum entfernt und das Produkt aus Äther und Petroläther krystallisiert wird. Die Acetyl-chinasäure krystallisiert dann mit 1 Mol. Krystalläther, das durch Trocknen bei 70° im Vakuum über Phosphorpentoxyd entfernt wird. 80 g dieser Acetyl-chinasäure werden mit 100 ccm trockenem Chloroform angerührt und mit 58 g Phosphorpentachlorid ( $1\frac{1}{4}$  Mol.) vermischt. Unter Salzsäure-Entwicklung und Erwärmung geht die Substanz in Lösung. Die Chloroform-Lösung wird von dem unverbrauchten Pentachlorid abgegossen und an der Wasserstrahlpumpe Chloroform und Phosphoroxychlorid möglichst vollständig abdestilliert. Der schwach gelb gefärbte, ölige Rückstand wird in 25 ccm warmem Chloroform gelöst, 100 ccm absol. Äther zugegeben und mit 80—90 ccm Petroläther bis zur dauernden Trübung versetzt. Nach einigem Stehen krystallisiert das Chlorid in gut ausgebildeten, mikroskopischen Prismen, die rasch abfiltriert und mit Petroläther gewaschen werden. Ausbeute 70 g oder 83 % der Theorie.

<sup>1)</sup> Herzig und Ortony, Ar. 258, 91 [1920].

<sup>2)</sup> Darzens, C. r. 152, 1314 u. 1601.

<sup>3)</sup> Erwig und Königs, loc. cit.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1584 g Sbst.: 0.2764 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O. — 0.2712 g Sbst.: 0.0982 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>Cl (378.61). Ber. C 47.54, H 5.06, Cl 9.37.

Gef. » 47.59, » 5.04, » 8.96.

Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 104° fängt sie stark an zu sintern und verwandelt sich beim weiteren Erhitzen im Capillarrohr in eine zähe Masse, die bei 122° klar und dünnflüssig wird. Sie ist sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in Benzol, schwer in Äther und noch schwerer in Petroläther. Von warmem Methylalkohol wird sie rasch gelöst, beim Abkühlen krystallisiert der Methyl ester der Tetracetyl-chinasäure. Längeres Aufbewahren auch im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd verträgt das Chlorid nicht. Es tritt dann stets der Geruch nach Acetylchlorid auf.

Tetracetyl-chinasäure-anilid, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

erhält man durch Eintropfen einer Chloroform-Lösung des Chlorids in eine ätherische Lösung von 2 Mol. Anilin. Ausbeute 72 %. Schmp. 211–212° (korr.).

Zur Analyse wurde zweimal aus Aceton und Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

0.1514 g Sbst.: 0.3223 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O. — 0.2137 g Sbst.: 6.1 ccm N (16°, 766 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N (435.32). Ber. C 57.91, H 5.79, N 3.22.

Gef. » 58.07, » 5.97, » 3.28.

Das Anilid löst sich leicht in Chloroform und Acetylen-tetrachlorid, warmem Essigester und Aceton, warmem Methylalkohol und warmem Eisessig, schwerer in heißem Alkohol und Benzol und so gut wie gar nicht in Äther, Petroläther und Wasser.

Tetracetyl chinasäure-azid, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.CO.N<sub>3</sub>.

2.6 g Natriumazid werden in 20 ccm Wasser gelöst und zum Gefrieren abgekühlt. Hierzu gibt man rasch unter Umschütteln 15 g Tetracetyl-chinasäure-chlorid (1 Mol.), gelöst in 40–45 ccm trockenem Aceton. Es tritt alsbald klare Mischung ein. Nach 5–7 Min. wird die Lösung in 300–400 ccm Wasser eingegossen und der amorphe, zähe Niederschlag nach Abgießen der Mutterlauge in Äther gelöst; der Äther wird durch ein trocknes Filter gegossen und vorsichtig im Vakuum eingedunstet. Das hinterbleibende dicke Öl wird in 12 ccm kaltem Methylalkohol gelöst und durch weiteres Abkühlen auf –15° krystallinisch erhalten. Erzielt werden 4.9 g analysenreine Substanz. Weitere 1.1 g Substanz lassen sich durch Ausäthern der ursprünglichen wäßrig-acetonischen Reaktionslösung gewinnen, so daß die Gesamtausbeute 6 g oder 39 % der Theorie beträgt.

Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über  $P_2O_5$  getrocknet.

0.1532 g Sbst.: 0.2630 g  $CO_2$ , 0.0691 g  $H_2O$ . — 0.1538 g Sbst.: 14.85 ccm N (15°, 746 mm, 33-proz. KOH).

$C_{15}H_{19}O_9N_3$  (385.26). Ber. C 46.74, H 4.97, N 10.91.

Gef. » 46.83, » 5.05, » 11.11.

Das Azid zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr bei 93—95° unter Gasentwicklung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es. Es ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und Essigester von Zimmertemperatur, etwas schwerer in Äther, wenig löslich in Petroläther, sehr schwer in Wasser.

#### Verwandlung des Tetracetyl-chinasäure-azids in *N,O*-Diacetyl-*p*-aminophenol.

7 g Azid, gelöst in 5 ccm warmem Toluol, werden auf dem Wasserbade erhitzt, bis kein Gas mehr entweicht. Es tritt starker Geruch nach Essigsäure auf, und in dem entweichenden Gas läßt sich Kohlensäure durch Barytwasser nachweisen. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Sie wird mit viel Petroläther durchgeknetet und abfiltriert. Die Krystalle bestehen aus fast reinem *N,O*-Diacetyl-*p*-aminophenol. Ausbeute 3.4 g oder 96.8% der Theorie.

Zur Analyse und Schmelzpunktsbestimmung wurde die Substanz aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1604 g Sbst.: 0.3644 g  $CO_2$ , 0.0819 g  $H_2O$ . — 0.1619 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 758 mm, 33-proz. KOH).

$C_{10}H_{11}O_3N$  (193.15). Ber. C 62.15, H 5.74, N 7.25.

Gef. » 61.98, » 5.71, » 7.63.

Die Substanz wurde mit 4-Acetamido-1-acetoxy-benzol, das durch Kochen von *p*-Amino-phenol mit Essigsäure-anhydrid<sup>1)</sup> hergestellt wurde, verglichen. Die Krystallform, schöne prismatische Nadeln, aus Methylalkohol, war die gleiche, ebenso die Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beide Präparate und eine Mischung gleicher Teile von beiden schmolzen bei 150—151°.

Durch 1-stündiges Kochen mit 12-n. Salzsäure und Neutralisation mit Kaliumbicarbonat ließ sich aus beiden Acetylpräparaten freies *p*-Amino-phenol gewinnen. Es wurde identifiziert durch den unscharfen Zersetzungspunkt (179—183°), Löslichkeiten und Indophenol-Reaktion mit  $\alpha$ -Naphthol und Natriumhypochlorit.

<sup>1)</sup> Ladenburg, B. 9, 1529 [1876].

Aceton-Chinid,  $C_{10}H_{14}O_5$ .

25 g fein gepulverte und gebeutelte trockne Chinasäure werden mit 500 ccm trockenem Aceton übergossen, das 1 % Chlorwasserstoff enthält, und bei Zimmertemperatur 2—3 Tage auf der Maschine geschüttelt, wobei die Hauptmenge der Säure in Lösung geht. Nachdem vom ungelösten Teil (6—8 g) abfiltriert ist, wird 1 Stde. mit Bleicarbonat geschüttelt, von den Bleisalzen abfiltriert und die schwach gelb gefärbte Lösung unter vermindertem Druck aus einem Bade von 30—35° verdampft.

Löst man den krystallinischen Rückstand in heißem Essigester und gibt zu der noch warmen Flüssigkeit etwa die gleiche Menge Petroläther hinzu, so scheiden sich beim Erkalten hübsche, feine Nadeln vom Schmp. 140—141° aus, deren Menge etwa 75 % der Theorie beträgt, berechnet auf die in Lösung gegangene Chinasäure. Der ungelöste Teil der Chinasäure wird wieder fein pulverisiert und von neuem der Einwirkung des salzsäure-haltigen Acetons ausgesetzt.

Zur Analyse wird die Substanz bei 78° und 0.5 mm über  $P_2O_5$  ge trocknet.

0.1324 g Sbst.: 0.2734 g  $CO_2$ , 0.0766 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{14}O_5$  (214.11). Ber. C 56.05, H 6.59.

Gef. » 56.32, » 6.47.

Das Aceton-chinid ist ebenso wie die Chinasäure optisch-aktiv. Zur Bestimmung der Drehung wurde es in Acetylen-tetrachlorid gelöst.

$$I. [\alpha]_D^{18} = \frac{-5.74 \times 3.5345}{1 \times 1.5379 \times 0.3600} = -36.65^\circ,$$

$$II. [\alpha]_D^{18} = \frac{-6.44 \times 4.6883}{1 \times 1.5285 \times 0.5396} = -36.61^\circ.$$

Aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert, erhält man die Substanz mit gleichem Schmelzpunkt von 140—141° wie aus Essigester und Petroläther und der gleichen Drehung

$$III. [\alpha]_D^{18} = \frac{-5.52 \times 2.9630}{1 \times 0.2862 \times 1.5623} = -36.58^\circ.$$

Das Molekulargewicht wurde nach der Gefrierpunktmethode in Eisessig bestimmt und ergab das einfache Molekulargewicht.

$$\text{Gef. } M = 39 \times \frac{100 \times 0.3207}{0.17^\circ \times 29.775} = 247.$$

$$\text{Gef. } \bullet M = 39 \times \frac{100 \times 0.5054}{0.278^\circ \times 29.775} = 238.$$

$C_{10}H_{14}O_5$ . Ber. M = 214.

Die Substanz löst sich leicht in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Essigester, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich ist sie in Petroläther. In warmem Wasser erheb-

lich löslich, läßt sie sich daraus durch rasches Abkühlen in schönen, dicken, vielfach sternförmig angeordneten Prismen erhalten. Läßt man eine ätherische Lösung langsam verdunsten, so kann man leicht zentimeterlange Krystalle der gleichen Form erhalten.

Chinasäure-lacton (Chinid),  $C_7H_{10}O_5$ .

(Experimentell bearbeitet von Dr. Gerda Anger.)

10 g fein gepulvertes Aceton-chinasäure-lacton werden mit 100 ccm  $n_{10}$ -Salzsäure übergossen, die auf  $50^\circ$  erwärmt sind, durch Umschütteln schnell in Lösung gebracht und noch 30 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen der farblosen Flüssigkeit wird die Salzsäure durch Schütteln mit einem Überschuß von Silbercarbonat entfernt und die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck aus einem Bad von  $35-40^\circ$  verdampft. Dabei bleibt ein teilweise krystallisierter Rückstand, der außer dem freien Chinid noch Silbersalze enthält. Durch dreimaliges Auskochen mit je 75 ccm Alkohol wird das Chinid in Lösung gebracht und die Lösung auf 15–20 ccm eingeeengt. Beim Abkühlen setzt bald Krystallisation hübscher, vielfach warzenförmig vereinigter Prismen ein. Ausbeute an diesem schwach rötlich gefärbten Produkte 4.5 g oder 55 % der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde noch zweimal unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1617 g Subst. (im Vakuum-Exsiccator über  $P_2O_5$  getr.): 0.2860 g  $CO_2$ , 0.0845 g  $H_2O$ .

$C_7H_{10}O_5$  (174.12). Ber. C 48.26, H 5.79.

Gef. > 48.25, > 5.85.

Die Analysensubstanz zeigte:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-1.76^\circ \times 1.7124}{1 \times 1.035 \times 0.1700} = -17.13^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Bei einem anderen Präparat wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-1.81^\circ \times 1.5476}{1 \times 1.036 \times 0.1578} = -17.13^\circ \text{ (in Wasser),}$$

und nach nochmaligem Umkrystallisieren

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-0.89^\circ \times 0.6053}{0.5 \times 1.036 \times 0.0609} = -17.08^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Nach vorhergehendem Sintern von etwa  $172^\circ$  (korr.) an schmilzt das Chinasäurelacton bei  $187^\circ$  (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, warmem Äthylalkohol und Eisessig, bedeutend schwerer in heißem Aceton und Essigester, kaum in Äther und Chloroform und so gut wie unlöslich in Petroläther.

Triacetyl-chinid,  $C_7H_7O_5(CO.CH_3)_3$ .

(Experimentell bearbeitet von Dr. Gerda Anger.)

Werden 2 g gepulvertes Chinasäure-lacton mit je 2 ccm trockenem Pyridin und destilliertem Essigsäure-anhydrid übergossen, so erhält man unter schwacher Erwärmung, die durch Eiskühlung herabgesetzt wurde, beim Umschütteln schnell eine klare, farblose Lösung, die man 20 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Eingießen der Flüssigkeit in 50 ccm Eisessig fällt zunächst ein farbloses Öl aus, das beim Reiben sofort krystallinisch erstarrt und nach einigem Stehen in Eis abgesaugt wird. Löst man das Triacetyl-chinid in heißem Aceton und gibt langsam die doppelte Menge Wasser hinzu, so erhält man es in hübschen, vielfach konzentrisch angeordneten Prismen in einer Ausbeute von mehr als 80 % der Theorie. Schmp. 134–135° (korr.).

Zur Analyse wurde noch einmal umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator über  $P_2O_5$  getrocknet.

0.1602 g Sbst.: 0.3051 g  $CO_2$ , 0.0775 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{16}O_8$  (300.13). Ber. C 51.98, H 5.37.

Gef. » 51.96, » 5.41.

Bei der optischen Untersuchung wurde gefunden:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-1.110 \times 1.7146}{1 \times 0.1709 \times 0.8309} = -13.40^\circ \text{ (in trockenem Aceton),}$$

nach nochmaligem Umkrystallisieren war  $[\alpha]_D^{15} = -13.23^\circ$ , und ein anderes Präparat zeigte  $[\alpha]_D^{15} = -13.38^\circ$ .

Monomethyl-Aceton-chinid,  $CH_3.C_7H_7O_5.C_3H_6$ .

(Experimentell bearbeitet von Dr. Heinrich Baerwind.)

3 g des frisch aus Wasser umkrystallisierten und über Phosphor-pentoxyd getrockneten Aceton-chinasäure-lactons werden fein zerrieben und unter Kochen am Rückfluß in einer Mischung von 80 ccm Äther und 40 g Jodmethyl (20 Mol.) gelöst. Wenn das Aceton-lacton frei von Chinid ist, so entsteht eine vollkommen klare Lösung. Im Verlauf von 1 Stde. fügt man nun portionsweise 13 g frisch gefälltes trocknes Silberoxyd (8 Mol.) zu und kocht noch 6–7 Stdn. an einem gut wirkenden Rückflußkühler. Alsdann wird vom Jodsilber abfiltriert und die Hauptmenge der Äther-Jodmethyl Lösung auf dem Wasserbade abdestilliert; schließlich werden im Vakuum bei 50–60° die letzten Reste vom Äther und Jodmethyl sowie das bei der Reaktion sich bildende Wasser entfernt. Das zurückbleibende Öl erstarrt krystallinisch und lieferte nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Ligroin 2 g (64 % der Theorie) eines offenbar noch durch



etwas unverändertes Aceton-lacton verunreinigten Produktes. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Ligroin, in dem man je einen zuerst auskrystallisierenden Teil verwirft, erhält man ein Präparat von konstantem Schmelzpunkt.

Zur Analyse wurde noch ein drittes Mal aus Ligroin umkrystallisiert.

0.1665 g Sbst. (getr. bei 56° und 1.5 mm über Paraffin): 0.3522 g CO<sub>2</sub>, 0.1015 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (228.13). Ber. C 57.86, H 7.07.

Gef. » 57.69, » 6.82.

Im Gegensatz zum Aceton-lacton der Chinasäure, das stark linksdrehend ist, dreht der Methyläther die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts.

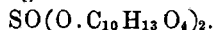
Zur optischen Bestimmung wurde in Acetylen-tetrachlorid gelöst.

$$\text{I. } [\alpha]_{\text{D}}^{28} = \frac{+1.12^{\circ} \times 4.5317}{1 \times 1.5595 \times 0.3167} = +10.28^{\circ},$$

$$\text{II. } [\alpha]_{\text{D}}^{23} = \frac{+1.37^{\circ} \times 4.0500}{1 \times 1.5540 \times 0.3524} = +10.13^{\circ}.$$

Monomethyl-aceton-chinasäure-lacton schmilzt bei 78–79° (Sintern ab 76°). Aus Ligroin erhält man es in langgestreckten, gut ausgebildeten Prismen. Es löst sich sehr leicht in der Kälte in Äther, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Aceton, leicht in warmem Wasser, schwerer in Petroläther und Ligroin.

Sekundär-Schwefligsäureester des Aceton-chinids,



(Experimentell bearbeitet von Dr. Heinrich Ohlendorf.)

5 g Aceton-chinid (2 Mol.) werden in möglichst wenig Pyridin gelöst (4 ccm) und unter Kühlung in die Lösung 1.4 g Thionylchlorid (1 Mol.) eingetragen. Die Flüssigkeit erstarrte dabei zu einem Krystallbrei. Es wurde nun im Glycerin-Bade allmählich bis auf 115° erhitzt und  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dieser Temperatur gehalten. Die bräunlich gefärbte Flüssigkeit wurde abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit viel Äther extrahiert. Die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung wurde mehrmals mit verd. Schwefelsäure geschüttelt und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdünsten des Äthers verblieb ein heller Sirup, der bald in schönen, zu Büscheln angeordneten Nadeln krystallisierte. Sie wurden aus Äther unter Zusatz von wenig Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 4 g = 73% der Theorie.

0.1250 g Sbst. (über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.2310 g CO<sub>2</sub>, 0.0615 g H<sub>2</sub>O — 0.1277 g Sbst.: 0.0688 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{20}H_{26}O_{11}S$  474.28). Ber. C 50.61, H 5.52, S 6.76.

Gef. » 50.43, » 5.50, » 6.86.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde nach der Gefrierpunktsmethode in Bromoform bestimmt und gab folgenden Wert:

$$M = 144 \times \frac{100 \times 0.2315}{47.37 \times 0.155} = 454.$$

$SO(O \cdot C_{10}H_{13}O_4)_2$ . Ber. M = 474.

Der Körper löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in kaltem Alkohol, in Benzol, leicht auch in warmem Äther und Tetrachlorkohlenstoff, woraus er beim Erkalten wieder auskrystallisiert. Am schönsten erhält man ihn in warzenförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 104–105° aus Tetrachlorkohlenstoff. In kaltem Wasser ist er schwer, in warmem leichter löslich.

Meinen Mitarbeitern, Frä. Dr. Gerda Anger und den HHrn. Dr. Heinrich Baerwind und Dr. Heinrich Ohlendorf, spreche ich für die mir geleistete wertvolle Hilfe meinen herzlichen Dank aus.

### 96. A. J. Ultée: Amyrin und Lupeol im Kautschuk von *Ficus Vogelii*.

(Eingegangen am 11. Februar 1921.)

In diesen Berichten<sup>1)</sup> veröffentlichte Spence vor mehreren Jahren eine vorläufige Mitteilung: »Beitrag zur Kenntnis der Albane von *Ficus Vogelii*. Das durch kochendes Aceton dem Kautschuk entzogene sog. Harz wurde durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus absolutem Alkohol in zwei Fraktionen zerlegt, die bei 201–205° bzw. 154° schmolzen, und für welche die Namen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alban vorgeschlagen wurden.

Eine spätere Mitteilung<sup>2)</sup> desselben Verfassers handelt über die Zusammensetzung des Milchsafte und Kautschuks von *Ficus Vogelii*, doch bringt sie nichts Näheres über diese Albane. Soweit mir bekannt ist, sind später keine weiteren Publikationen über dieses Thema erschienen.

Bei meinen Untersuchungen verschiedener Kautschukharze wurden nun fast immer die Amyrine und das Lupeol (manchmal als Acetat) isoliert, und da die Resultate der Elementaranalysen von  $\alpha$ -Alban sehr gut auf Amyrinacetat stimmen<sup>3)</sup>, hielt ich es für erwünscht, die

<sup>1)</sup> B. 40, 999 [1907].

<sup>2)</sup> Liverpool Univ. Inst. of Commercial Research in the Tropics No. 19; C. 1908, I 1635.

<sup>3)</sup> Gef. von Spence: C 82.05, H 11.10; ber. für Amyrinacetat: C. 81.98, H 11.19.