

gehalt von etwa 2% entsprechen würde. Die Tieftemperatur-Messung zeigt jedoch, daß eine temperatur-unabhängige geringe paramagnetische Abweichung vorliegt, die nicht von einem Spinnmoment herriühren kann.

In dem sogenannten unpaarigen Halogenid des Benzanthrons kann daher keine radikalische Verbindung vorliegen, wie Brass und Clar annehmen. Die Monohalogenide des Benzanthrons sind keine Gegenstücke zu den radikalischen Monohydro-Verbindungen, wie sie in Phenazin- oder Lactoflavin-Derivaten vorzuliegen scheinen.

Die Tieffarbigkeit dieser Halogen-Verbindungen und die leichte Abgabe des Halogens an gelinde wirkende Reduktionsmittel läßt sich durch eine Formulierung dieser Stoffe nach Pfeiffer⁵⁾ und Wizinger erklären. In diesen Halogeniden müssen dann auf 2 Mol. Benzanthron 2 Atome Halogen so aufgenommen werden, daß eine Komplexverbindung aus einem paaren, salzartigen Halogenid und einem Mol. Benzanthron entsteht. Diese Formulierung steht sowohl mit dem chemischen wie auch dem magnetischen Befund in Einklang. Im übrigen ist auch ein chinchydronartiger Aufbau der Halogenide zu erwägen. Auf magnetischem Wege läßt sich zwischen diesen beiden Formulierungsmöglichkeiten nicht entscheiden.

Wir sind der Meinung, daß es sich auch bei den tieffarbigen Additionsverbindungen von Diaryl-äthylenen und Halogenen um salzartige paarige Halogenide entsprechend der Formulierung von Pfeiffer und Wizinger handelt. Über magnetische Messungen an solchen Stoffen hoffen wir in Kürze berichten zu können.

Der I.-G. Farbenindustrie, Hauptlaborat. Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung von reinem Benzanthron und Brom-benzanthron. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir ergebenst für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der magnetochemischen Untersuchungen.

397. K. Kunz und L. Hoops: Über die Harzbestandteile des Ammoniacums, II. Mitteil.: Die Konstitution des Ammoresinols.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 27. August 1936.)

Die Untersuchung des von Casparis und Michel¹⁾ aus dem alkalislöslichen Anteil des Ammoniacums in krystallisierter Form gewonnenen Ammoresinols wurde vor einiger Zeit von K. Kunz, H. Weidle und K. Fischer²⁾ aufgenommen. Es wurde nachgewiesen, daß die Verbindung 2 acylierbare Hydroxylgruppen, 3 durch katalytische Hydrierung und Brom-Addition erfaßbare reaktionsfähige Kohlenstoff-Doppelbindungen, dagegen keine Methoxylgruppen enthält. Auf Grund der Analysen der Verbindung, ihrer Monoacetyl-, Diacetyl- und Dibenzoyl-Verbindung und des Hexahydro-diacetyl-ammoresinols wurde für das Ammoresinol die Zusammensetzung $C_{24}H_{30}O_4$ angenommen. Das bei der Alkalischmelze entstehende Spaltprodukt

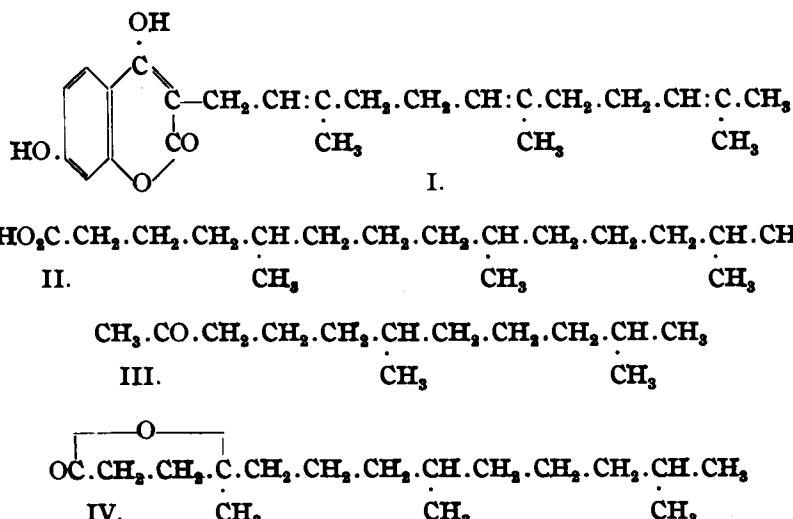
⁵⁾ A. 461, 132 [1928].

¹⁾ Schweiz. Apoth.-Ztg. 62, Sonderbeilage 33 [1924]; Pharmac. Acta Helv. 3, 25, 41 [1928].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 141, 350 [1934].

wurde mit β -Resorcylsäure identifiziert. Bei der Oxydation des Diacetylammoresinols mit Wasserstoffperoxyd nach Casparis und Michel wurde in sehr geringer Menge die in der genannten Arbeit als γ -Resorcylsäure angesprochene Säure erhalten. Da die beiden Autoren ihre Annahme durch sehr gut stimmende Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen belegt hatten, wurde sie zunächst übernommen. Im Verlauf der weiteren Untersuchung hat sich jedoch ergeben, daß in dem Oxydationsprodukt nicht γ -Resorcylsäure, sondern 4-Acetyl- β -resorcylsäure vorliegt. Wie in der I. Mitteilung ausdrücklich angegeben wurde, waren weitere Abbauversuche bereits im Gange und hatten auch schon zu neuen Spaltprodukten geführt.

Inzwischen haben E. Späth, A. F. J. Simon und J. Lintner³⁾ und weiter H. Raudnitz, F. Petru, E. Diamant, K. Neurad und K. Lanner⁴⁾ über die Konstitution des Ammoresinols gearbeitet und veröffentlicht. Von beiden Seiten wurden unsere Angaben über die Zusammensetzung dieses Körpers und die in ihm enthaltenen Gruppen bestätigt. E. Späth und Mitarbeiter haben für das Ammoresinol eine Konstitutionsformel (I) aufgestellt, nach der ein Derivat des 4.7-Dioxy-cumarins vorliegt. Ihr Konstitutionsbeweis stützt sich auf den Nachweis von 2.6.10-Trimethyl-tetradecansäure (II) bei der Oxydation des Diacetyl-hexahydro-ammoresinols, von Methylheptenon bei der Ozonisation des Diacetyl-ammoresinols und von 2.4-Dioxyacetophenon und 3-Methyl-4.7-dioxy-cumarin bei der Zersetzung des Ammoresinols im Hochvakuum bei 200—230°. Raudnitz und Mitarbeiter erhielten bei der Hitzezersetzung des Ammoresinols einen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{22}$, bei der Oxydation des Hexahydro-diacetyl-ammoresinols neben β -Resorcylsäure und 4-Acetyl- β -resorcylsäure Hexahydro-pseudo-jonon (III) und eine Verbindung, die als Lacton der 3.7.11-Trimethyl-3-oxydodecan-carbonsäure (IV) angesprochen wird. Sie halten die von Späth und Mitarbeitern dem Ammoresinol zugeschriebene Konstitutionsformel für nicht richtig und kündigen eine neue Formel an.



Der Inhalt der vorliegenden Arbeit war vor dem Erscheinen der Veröffentlichung von E. Späth und Mitarbeitern abgeschlossen⁵⁾; ihre Ergebnisse führten zur Aufstellung der auch von diesen Autoren für das Ammoresinol angenommenen Konstitutionsformel. Der Abbau wurde jedoch in anderer Weise vorgenommen und führt über seither noch unbekannte Zwischenprodukte.

Diacetyl-ammoresinol wurde in Essigester-Lösung unter bestimmten Bedingungen (tiefe Temp., verd. Ozon und Vermeidung eines Überschusses) ozonisiert, darauf sofort mit Palladium-Tierkohle hydriert. Als erstes Ozonisierungsprodukt wurde ein Aldehyd $C_{15}H_{12}O_7$ erhalten, der z. Tl. aus der Lösung gegen Ende des Ozonisierens direkt auskristallisiert. Er entsteht also bereits vor der katalytischen Hydrierung, es muß demnach schon bei tiefer Temperatur ein Zerfall des Ozonides eintreten. Wenn es nur auf die Gewinnung dieses Spaltproduktes ankommt, kann auf die katalyt. Hydrierung verzichtet werden. Die Ausbeute betrug bis 90% d. Th. Die Verbindung enthält die beiden Acetylgruppen, wie überhaupt alle Sauerstoffatome des Ausgangsmaterials. Bei der Verseifung der Acetylgruppen treten ähnliche Verhältnisse auf wie bei der Verseifung des Diacetyl-ammoresinols²⁾. Auch hier tritt beim Versetzen der methylalkoholischen Lösung des Aldehyds mit Sodalösung eine starke Fluorescenz auf und es entsteht ein alkalilöslicher Körper. Mit Natronlauge unter denselben Bedingungen verschwindet die Fluorescenz ziemlich rasch wieder. Es ist anzunehmen, daß wie beim Diacetyl-ammoresinol dem partiell verseiften Produkt die Fluorescenz zukommt und ihr Verschwinden auf vollständige Verseifung hinweist. Bei der Alkalischmelze des Aldehyds wurde, wie zu erwarten, β -Resorcylsäure, bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 4-Acetyl- β -resorcylsäure erhalten.

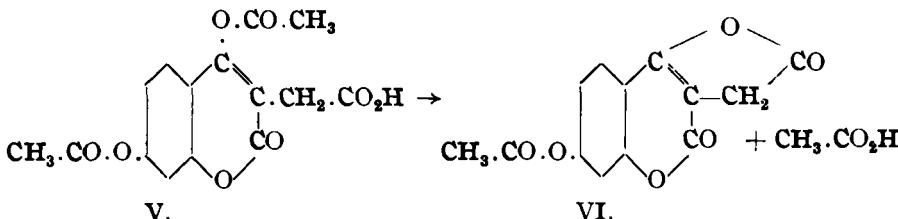
Für die weitere Untersuchung wurde der Aldehyd in die zugehörige Säure übergeführt. Eine brauchbare Oxydationsmethode wurde gefunden in der Behandlung des Aldehydes in Essigester-Lösung bei tiefer Temperatur mit höherprozentigem (8.5) Ozon. Es wurde dabei eine krystallisierte Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_8$ erhalten. Überlegungen über die Konstitution der Säure und damit auch des Ammoresinols führten zu folgendem Ergebnis. Es wurde von Anfang an vermutet, daß im Ammoresinol als dem Bestandteil eines Umbelliferenharzes ein Cumarin-Derivat vorliegen könnte. Ein von K. Fischer⁶⁾ beim Dimethoxy-ammoresinol ausgeführter Verseifungsversuch mit alkoholischem Kali hatte ergeben, daß dabei eine Aufspaltung zu einem löslichen Alkalosalz erfolgt; die beim Ansäuern ausfallende Verbindung ist zunächst sodalöslich, wird aber nach kurzem Stehen wieder alkaliunlöslich. Dieses Ergebnis wies auf Lactoncharakter hin. Bei der Annahme eines Cumarinrings konnte wegen Auftretens von β -Resorcylsäure als Spaltprodukt nur eine der beiden Hydroxylgruppen des Ammoresinols am Benzolkern sitzen. Für die Ungleichwertigkeit der beiden Hydroxylgruppen sprach auch die Feststellung, daß von den beiden Acetylgruppen des Diacetyl-ammoresinols die eine im Gegensatz zur anderen mit außerordentlicher Leichtigkeit verseift wird. Für die Stellung der nicht phenolischen Hydroxylgruppe wurde in erster Linie der Seitenring des Cumarins in Betracht gezogen und dementsprechend vermutet, daß im Ammoresinol ein Derivat des 4,7-Dioxy-cumarins

⁵⁾ Dissertat. L. Hoops, Darmstadt 1936, eingereicht am 3. Juli 1936.

⁶⁾ Diplomarbeit K. Fischer, Darmstadt 1935.

vorliegt. Diese Vermutung erhielt eine wesentliche Stütze, als K. Fischer⁶⁾ bei der Hochvakuumdestillation des neutralen Bestandteiles des Ammoniacums unter den Zersetzungprodukten das 4-Oxy-7-methoxy-cumarin auffand.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltene Säure $C_{15}H_{12}O_8$ unterscheidet sich von einem diacetylierten Dioxy-cumarin durch einen Mehrgehalt von $-CH_2.CO_2H$. Aufschluß über die Stellung dieser Gruppe gab die Beobachtung, daß die Säure beim Erhitzen auf 160° und bei ganz kurzem Erwärmen in Methylalkohol unter Abspaltung einer Acetylgruppe (als Essigsäure) in ein Lacton übergeht. Da bei der Oxydation des Lactons in Aceton-Lösung mit Kaliumpermanganat 4-Acetyl- β -resorcylsäure erhalten wurde, mußte die Lactonisierung mit der zweiten, im Cumarinring angenommenen, acetylierten Hydroxylgruppe erfolgt sein, an dem auch die $-CH_2.CO_2H$ -Gruppe der Säure stehen mußte.

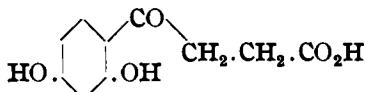


Das Doppelacton (VI) ist eine ziemlich reaktionsfähige Verbindung. Bei kurzer Behandlung mit verd. Sodalösung in der Wärme findet Verseifung der letzten Acetylgruppe und gleichzeitig Öffnung eines Lactonrings statt. Die entstandene Verbindung ist also eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_8O_6$, die sich durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln läßt. Da dieselbe Verbindung auch direkt aus der ursprünglichen Säure (V) mit Soda erhalten werden kann, ist anzunehmen, daß bei der Behandlung des Doppelactons mit Soda der Fünfring geöffnet wird. Es wurde oben ausgeführt, daß das Lacton VI bei kurzem Erwärmen der Säure V in Methylalkohol unter Abspaltung von Essigsäure entsteht. Wird das gebildete Lacton kurze Zeit in Methylalkohol weiter erwärmt, so entsteht eine neue Verbindung, deren Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_6$ darauf hinweist, daß dabei die noch vorhandene Acetylgruppe abgespalten und gleichzeitig ein Lactonring unter Addition von Methylalkohol geöffnet wurde. Bei gleicher Behandlung des Lactons mit Äthylalkohol wurde dementsprechend auch eine andere Verbindung erhalten.

In der weiteren Untersuchung wurde die Konstitution der Säure V, die also als Derivat des 4,7-Dioxy-cumarins angesprochen wurde, bewiesen. Ein Versuch, die im Seitenring anzunehmende Doppelbindung durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Tierkohle-Katalysator nachzuweisen, mißlang. Es zeigte sich, daß jedoch auch das einfache 4,7-Dioxy-cumarin unter denselben Bedingungen nicht hydriert wird. Auch für die Abbaureaktionen der Säure wurde das 4,7-Dioxy-cumarin als Modell herangezogen. 4-Oxy-cumarin gibt nach Anschütz und Schöll¹⁷⁾ beim Erhitzen mit wenig

⁷⁾ A. 379, 335 [1911].

Alkali auf 180—200° die Ketonspaltung unter Bildung von *o*-Oxy-acetophenon. Beim 4,7-Dioxy-cumarin war die Reaktion noch nicht studiert, es zeigte sich, daß dabei in analoger Weise, jedoch mit sehr viel schlechterer Ausbeute das bekannte 2,4-Dioxy-acetophenon erhalten wird. Bei der Übertragung der Reaktion auf die Säure V wurde in geringer Menge eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_5$ und dem Schmp. 199—200° gewonnen. Die zu erwartende β -(2,4-Dioxy-benzoyl)-propionsäure



ist bekannt und von Murai⁸⁾ (Schmp. 199—200°) und Biggs⁹⁾ (Schmp. 205°) beschrieben. Zur weiteren Charakterisierung wurde das erhaltene Spaltprodukt methyliert. Die zu erwartende β -(2,4-Dimethoxy-benzoyl)-propionsäure ist ebenfalls bekannt¹⁰⁾. Der Vergleich des Reaktionsproduktes mit einem nach Perkin und Robinson hergestellten synthetischen Produkt zeigte, daß die beiden Verbindungen identisch sind.

Nachdem die Konstitution des sauerstoffhaltigen Spaltproduktes des Ammoresinols festgestellt war, stand noch die Aufklärung des Molekülrestes aus, für den sich die Zusammensetzung $C_{13}H_{21}$ errechnet. Wie die Hydrierung des Diacetyl-ammoresinols zeigt, enthält dieser Rest 3 Doppelbindungen, da die Doppelbindung im Cumarinring dabei nicht erfaßt wird. Als erstes Spaltprodukt dieser Seitenkette wurde bei der Oxydation des Diacetyl-ammoresinols mit Chromsäure Aceton nachgewiesen. Weitere Aufklärung ergab die Ozonisierung des Diacetyl-ammoresinols. Aus dem neben dem krystallisierten Aldehyd $C_{15}H_{12}O_7$ erhaltenen Ozonisierungsgemisch wurde ebenfalls Aceton als *p*-Nitro-phenylhydrazon isoliert. Es wurde daraus weiter in beträchtlicher Menge ein krystallisiertes *p*-Nitro-phenylhydrazon vom Schmp. 176° und der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_4N_6$ erhalten, das sich als identisch erwies mit dem Bis-*p*-nitro-phenylhydrazon des synthetischen Lävulinaldehyds. Dieser Körper war von Harries und Boegemann¹¹⁾ beschrieben, sein Schmp. mit 106° angegeben worden. Daß ihr Produkt nicht rein war, geht daraus hervor, daß der gefundene Kohlenstoffwert gegen 2% zu hoch ist, was den Autoren jedoch nicht auffiel, da ihr theoretischer Wert falsch berechnet ist. Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von salzaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin auf synthetischen Lävulinaldehyd und das Ozonisierungsgemisch wurde ein bei 187° schmelzender Körper erhalten. Die Verbindung hat die gleiche Zusammensetzung wie das Bis-nitro-phenylhydrazon des Lävulinaldehyds und dürfte ein, vielleicht cyclisches Isomeres dieses Körpers darstellen. Die Zusammenhänge sollen noch näher untersucht werden.

Auf Grund der Untersuchungsergebnisse wurde ein Zerfall des aufzuklärenden Restes $C_{13}H_{21}$ in 2 Mol. Lävulinaldehyd und ein Mol. Aceton angenommen und dementsprechend für das Ammoresinol die Konstitutionsformel

⁸⁾ Bull. chem. Soc. Japan **1**, 129 (C. 1926 II, 1853); The Science Reports of the Tokoku Imp. Univ. **15**, 675 [1926] (C. 1927 I, 1156).

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 2938 [1923].

¹⁰⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. London **81**, 234 [1902]; Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London **93**, 506 [1908]; Bargellini u. Gina, Gazz. chim. Ital. **42**, 1, 205 [1912].

¹¹⁾ B. **42**, 442 [1909].

I aufgestellt. Da die Ausbeute an Lävulinaldehyd nur gegen 1 Mol. betrug, was jedoch bei den meist schlechten Ausbeuten bei Ozonisierungen nicht als Einwand gelten konnte, sollte noch versucht werden, die Seitenkette durch Oxydation des Diacetyl-hexahydro-ammoresinols zu fassen. Derartige Versuche sind inzwischen sowohl von Späth als auch von Raudnitz ausgeführt worden. Die Auffindung des Hexahydro-pseudo-jonons $C_{13}H_{28}O$ (III) und eines Lactons $C_{16}H_{30}O_2$ (IV) durch Raudnitz steht mit der angenommenen Konstitutionsformel in bester Übereinstimmung. Auch die Bildung der von Späth und Mitarbeitern aufgefundenen Säure mit 17 C-Atomen (II) bei alkalischer Oxydation nach vorausgegangener Öffnung des Cumarinrings ist verständlich.

Beschreibung der Versuche.

Ozonisierung des Diacetyl-ammoresinols.

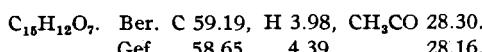
1 g Diacetyl-ammoresinol wurde in 30 ccm Essigester gelöst und bei -20° ozonisiert. Der Essigester war durch Schütteln mit $CaCl_2$ -Lösung (1:1) alkoholfrei gemacht, dann mit Sodalösung durchgeschüttelt, 2 Stdn. mit Chlortalcum gekocht und abdestilliert worden. Der durch die Ozon-Apparatur hindurchgeschickte Sauerstoffstrom hatte eine Geschwindigkeit von 150 ccm/Min., der Ozongehalt betrug 1.5 %. Die Beendigung der Ozonisierung wurde an der Blaufärbung einer mit Borsäure angesäuerten Jodkalium-Stärke-Lösung erkannt. Die Ozonisierungsdauer betrug in guter Übereinstimmung mit der berechneten Zeit etwas über 60 Min. Nach beendigter Ozonisierung wurde der auskristallisierte Aldehyd (mehr als die Hälfte der Gesamtausbeute) abfiltriert und aus dem Filtrat durch Einengen im Vakuum der Rest gewonnen. Das Rohprodukt zeigte nach dem Waschen mit wenig Essigester einen Schmp. von 135—136°. Ausbeute 80—90 % d. Th.

Sollen auch die bei der Ozonisierung entstandenen übrigen Spaltprodukte gewonnen werden, so wird nach Abfiltrieren des direkt ausgeschiedenen Aldehyds mit 70 mg eines 15-proz. Palladium-Tierkohle-Katalysators unter Eiskühlung hydriert. Die aufgenommene Wasserstoffmenge schwankt zwischen 80 und 100 ccm, ist also gering (vergl. Fischer u. Löwenberg, A. 464, 69 [1928]).

Der Aldehyd ist leicht löslich in Chloroform und Methylalkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Äther und Petroläther. Zum Umkristallisieren wird seine konz. Lösung in Chloroform oder Essigester in der Wärme mit Äther versetzt. Farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 137°. Die Verbindung gibt die Fuchsin-Schwefligsäure-Reaktion und reduziert Fehlingsche Lösung.

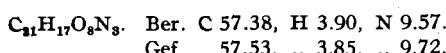
Zur Analyse wurde die Substanz bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

2.193 mg Sbst.: 4.600 mg CO_2 , 0.840 mg H_2O . — 11.839 mg Sbst. verbraucht.
7.75 ccm $n/100$ -NaOH.



Nitrophenylhydrazone: 0.1 g Aldehyd wurde in Eisessig mit 0.2 g *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt und der rasch sich abscheidende gelbe Körper aus Essigester umkristallisiert. Nadeln. Schmp. 194° unt. Zers.

4.589 mg Sbst.: 9.680 mg CO_2 , 1.580 mg H_2O . — 3.261 mg Sbst.: 0.274 ccm N (18.5°, 751 mm).



Gewinnung der Säure $C_{15}H_{12}O_8$ (V).

0.5 g Aldehyd wurden in 35 ccm Essigester gelöst und bei -20° 70 Min. Ozon hindurchgeleitet (Sauerstoffstrom 150 ccm/Min., Ozongehalt 8.5%). Nach dem Absaugen des Essigesters wurde der krystalline Rückstand mit wenig Äther angerieben und abgesaugt. Zum Umkristallisieren versetzt man die warme Chloroform-Lösung mit Petroläther. Ausbeute 35% d. Th. Weiße Nadeln. Die Substanz verändert sich beim Erhitzen und zeigt deshalb keinen scharfen Schmp. Ab 150° tritt langsame Braunfärbung, ab 165° allmähliches Sintern ein und bei 205° fließt die Substanz zu einer braunen Schmiere zusammen. Nicht ganz reine Produkte schmelzen bei 165° und werden bei 170° wieder fest.

Die Säure ist wenig löslich in Chloroform und Essigester, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther. Sie löst sich in Bicarbonat mit sehr schwacher Fluoreszenz und fällt mit Salzsäure in Form von Nadeln wieder aus. Löst man die Substanz in verd. Sodalösung, so tritt rasch eine blauviolette Fluoreszenz auf und nach kurzem Stehen erfolgt mit Säure keine Fällung mehr. In methylalkohol. Lösung verschwindet die mit Soda auftretende Fluoreszenz nach einigen Min. wieder. Die beschriebenen Reaktionen weisen auf sehr leichte, stufenweise Abspaltung der Acetylgruppen hin.

4.753 mg Sbst. (getrocknet bei 60° im Hochvak.): 9.750 mg CO_2 , 1.600 mg H_2O .
 $C_{15}H_{12}O_8$. Ber. C 56.23, H 3.78. Gef. C 55.95, H 3.77.

Lacton $C_{13}H_8O_6$ (VI).

200 mg der Säure $C_{15}H_{12}O_8$ wurden in 3 ccm Methyl- oder Äthylalkohol $1\frac{1}{2}$ Min. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und das kurze Erhitzen des Filtrates so oft wiederholt, bis eine weitere Abscheidung in der Kälte nicht mehr erfolgte. Die vereinigten Krystallitate (82 mg), die praktisch rein waren, wurden aus Essigester umkristallisiert. Nadeln, die sich über 200° langsam braunfärbten und bei 208° schmelzen.

4.490 mg Sbst.: 9.865 mg CO_2 , 1.240 mg H_2O . — 5.300 mg Sbst. verbraucht.
1.95 ccm $n/100$ -NaOH.

$C_{13}H_8O_6$. Ber. C 59.98, H 3.10, CH_3CO 16.54.
Gef. „, 59.92, „, 3.16, „, 15.83.

200 mg der Säure wurden im Vakuum in einem Ölbad während $\frac{1}{4}$ Stde. von 140° auf 170° erhitzt. Der Gewichtsverlust (40.5 mg) entsprach dem theoretisch bei Abgabe von 1 Mol. Essigsäure zu erwartenden. Die Substanz blieb auch bei mehrmaligem Umkristallisieren unter Verwendung von Tierkohle noch schwach rötlich gefärbt. Schmp. 208° .

4.900 mg Sbst.: 10.795 mg CO_2 , 1.310 mg H_2O .
Ber. C 60.08, H 2.99.

Das Lacton ist wenig löslich in Alkohol und Essigester in der Kälte und kaum löslich in Äther. Es löst sich nicht in Bicarbonat und Soda in der Kälte, dagegen in Soda in der Wärme.

40 mg Lacton wurden mit 1.5 ccm 2-n. Soda 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Ansäuern schieden sich beim Erkalten Nadeln aus (22 mg). Die Substanz zeigte nach dem Umkristallisieren aus Wasser ab 210° langsame Braunfärbung und floß ab 233° zusammen. Eisenchlorid-Reaktion braunrot.

Die Substanz ist wenig lösL. in Essigester, sie löst sich in Bicarbonat und fällt beim Ansäuern wieder in Nadeln aus.

Zur Analyse wurde sie bei 50° im Hochvakuum getrocknet. Gewichtsverlust 11.6 %.

3.581 mg Sbst.: 7.305 mg CO₂, 1.190 mg H₂O.

C₁₁H₈O₆. Ber. C 55.91, H 3.42. Gef. C 55.64, H 3.72.

50 mg Lacton wurden mit 5 ccm Methylalkohol 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt und dann der Methylalkohol abgedampft. Das zurückgebliebene schwach braune Öl erstarrte nach einiger Zeit. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester erhielt man weiße Nadeln vom Schmp. 158.5° (Ausbeute 20 mg).

4.949 mg Sbst.: 10.405 mg CO₂, 1.850 mg H₂O.

C₁₂H₁₀O₆. Ber. C 57.60, H 4.03. Gef. C 57.34, H 4.18.

Die beim Erhitzen des Lactons mit Äthylalkohol unter den gleichen Bedingungen erhaltene Verbindung schmilzt bei 152.5°.

200 mg Lacton wurden in 40 ccm Aceton gelöst und durch allmähliches Eintragen von 243 mg Kaliumpermanganat (3 Mol.) innerhalb von 6 Stdn. oxydiert. Der abfiltrierte Braunstein wurde mit Bicarbonat-Lösung ausgezogen, das Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Der nach Verdampfen des Äthers verbliebene Rückstand wurde aus Benzin (65—95) umkristallisiert. Es wurden 6 mg 4-Acetyl-β-resorcylsäure erhalten; Schmp. 151°.

Ketonspaltung der Säure C₁₅H₁₂O₈ zur β-(2.4-Dioxy-benzoyl)-propionsäure.

200 mg der Säure wurden in einer Lösung von 245 mg Kaliumhydroxyd (7 Mol.) in 0.5 ccm Wasser 7 Stdn. im offnen Gefäß auf 180° erhitzt. Die in Wasser aufgenommene Schmelze zeigte stark grüne Fluorescenz. Beim Ansäuern fielen dunkle Schmieren aus, von denen abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mehrmals ausgeäthert, der Äther-Rest im Vakuum sublimiert (Badtemp. 160°) und das Sublimat aus Wasser umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 199—200°. Eisenchlorid-Reaktion braunrot (Ausbeute 5 mg).

4.547 mg Sbst.: 9.495 mg CO₂, 1.990 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₆. Ber. C 57.12, H 4.80. Gef. C 56.95, H 4.90.

Eine Probe des Spaltproduktes wurde in 2-n. Natronlauge mit Dimethylsulfat geschüttelt. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, dann angesäuert und der Niederschlag aus Wasser und dann aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 147°, wenige Grade über dem Schmp. färbt sich die Schmelze intensiv violett. Der Mischschmp. mit synthetischer β-(2.4-Dimethoxy-benzoyl)-propionsäure ist unverändert.

Die Spaltprodukte der Seitenkette C₁₃H₂₁-.

Oxydation von Diacetyl-ammoresinol mit Chromsäure: 1 g Substanz in 25 ccm Eisessig (p. a. Merck) wurde mit 1.5 g Chromsäure in 20 ccm Eisessig versetzt, nach 3-täg. Stehenlassen unter Kühlung neutralisiert und ein kleiner Teil abdestilliert. Im Destillat wurde Aceton als p-Nitrophenylhydrazone (Schmp. 149°) nachgewiesen.

Ozonisierung von Diacetyl-ammoresinol: Um die bei der Ozonisierung neben dem Aldehyd C₁₅H₁₂O₇ auftretenden Spaltstücke nachzuweisen, wird die Mutterlauge vom Essigester durch Absaugen befreit und der harzige

Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Die ersten 5 ccm (I. Fraktion) werden getrennt aufgefangen und dann weiterdestilliert, bis das Destillat mit *p*-Nitro-phenylhydrazin keine Fällung mehr gibt (II. Fraktion).

Die I. Fraktion wird tropfenweise mit einer konzentrierten Lösung von salzaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin versetzt. Zunächst fallen braune Schmieren aus, von denen abgegossen wird, dann gelbe Krystalle, die das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Acetons darstellen. Schmp. nach Umkristallisation aus Methylalkohol: 149°.

Die II. Fraktion wird ebenfalls mit salzaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin versetzt; es entsteht eine orangegelbe, zunächst milchige Fällung, die nach einiger Zeit flockig wird. Der getrocknete Niederschlag wird mit wenig kaltem Chloroform angerieben, wobei Schmieren in Lösung gehen. Der Rückstand wird mit Methylalkohol ausgekocht, wobei der größte Teil in Lösung geht (A), während ein kleinerer Teil (B) unlöslich ist.

Die methylalkoholische Lösung (A) scheidet beim Erkalten rotgelbe Prismen aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 176° schmelzen.

4.831 mg Sbst.: 9.775 mg CO₂, 2.200 mg H₂O. — 3.577 mg Sbst.: 0.700 ccm N (18°, 747.5 mm).

C₁₇H₁₈O₄N₆. Ber. C 55.11, H 4.90, N 22.70.
Gef. „, 55.18, „, 5.09, „, 22.52.

Der Mischschmp. mit dem Bis-*p*-nitro-phenylhydrazon aus synthetischem Lävulinaldehyd (gewonnen durch Ozonisieren von Methyl-heptenon) war unverändert.

Der in Methylalkohol unlösliche Anteil (B) lässt sich aus Essigester umkristallisieren. Er wird in viel heißem Essigester gelöst, das Lösungsmittel darauf wieder weitgehend abgedampft und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Man erhält schön ausgebildete, gelbbraune, rhomboide Krystalle, die sich ab 175° langsam dunkel färben und bei 187° schmelzen.

4.698 mg Sbst.: 9.520 mg CO₂, 2.100 mg H₂O. — 3.221 mg Sbst.: 0.627 ccm N (23°, 748 mm).

C₁₇H₁₈O₄N₆. Ber. C 55.11, H 4.90, N 22.70.
Gef. „, 55.27, „, 5.00, „, 22.10.

Auch hier war der Mischschmp. mit dem aus synthetischem Lävulinaldehyd erhaltenen Nebenprodukt unverändert.

Wir danken auch an dieser Stelle der Gesellschaft von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt, die für die Durchführung der Arbeit Mittel aus der „Otto Berndt-Stiftung“ zur Verfügung gestellt hat.