

dem Verdampfen des Äthers im Vak. wurden die orangefarbenen Rückstände mit wenig Benzin versetzt. Nachdem die Kölbchen über Nacht im Eisschrank gestanden hatten, wurde das auskrystallisierte 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) abgesaugt, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen. Ausbeuten vergl. die Tafel.

7) 5-Methyl-*ang.* naphthophenazin.

0.1 g 3-Methyl-naphthochinon-(1) und 0.1 g *o*-Phenylendiamin wurden in 3 ccm Eisessig langsam bis zum Sieden erwärmt. Die Farbe der zunächst orangefarbenen Lösung hellte sich dabei auf. Nach dem Erkalten wurde das auskrystallisierte Produkt abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Büschelig vereinigte Nadeln. Schmp. 139—141°.

3.900 mg Stbst.: 11.915 mg CO₂, 1.725 mg H₂O.

C₁₇H₁₃N₂ (244.28). Ber. C 83.58, H 4.94. Gef. C 83.32, H 4.95.

Der Fä. E. Merck, Darmstadt, danken wir für die Darstellung einer größeren Menge 3-Methyl-tetralon-(1).

263. Ernst Späth und Karl Eiter: Über die Konstitution des Peucenins (IV. Mitteil. über natürliche Chromone*).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 13. November 1941.)

Die Meisterwurz, welche die Rhizome von *Peucedanum Ostruthium* Koch. vorstellt, ist besonders reich an verschiedenartigen Cumarinen, deren Struktur wir vor einigen Jahren ermittelt haben. Ein Hauptbestandteil der phenolischen Inhaltsstoffe dieser Droge ist das Ostruthin, das in roher Form durch Behandeln des Ätherauszugs der Meisterwurz mit verd. Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Lösung leicht erhalten werden kann. Bei dem Versuch, diese Phenolfraction auf die Anwesenheit einheitlicher Stoffe zu überprüfen, stießen wir auf eine neuartige Verbindung, deren Darstellung, Eigenschaften und Konstitutionsermittlung wir in der vorliegenden Arbeit beschreiben.

Zur Darstellung dieses Stoffes wird durch den Ätherauszug der Meisterwurz 2-proz. Kaliumcarbonatlösung durchtropfen gelassen, um den Hauptteil der Säuren zu entfernen, und hierauf mit 2-proz. KOH die Gesamtheit der phenolischen Verbindungen abgetrennt. Die letzteren werden mit verdünnter Salzsäure abgeschieden, mit Äther aufgenommen und mit 0.5-proz. wäßriger Kalilauge fraktioniert ausgeschüttelt. Bei der Destillation der einzelnen Auszüge im Hochvakuum geht bei 170° (Luftbad) ein leicht krystallinisch erstarrendes Öl über, aus dem eine einheitliche Verbindung erhalten werden konnte. Insgesamt wurden etwas mehr als 0.4 g aus 1.5 kg Meisterwurz gewonnen.

Die neue Verbindung, die wir im Hinblick auf ihre Gewinnung aus einer *Peucedanum*-Art mit dem Namen Peucenin bezeichnen wollen, bildet weiße, sich weich anfühlende, glänzende Krystalle, die im Vakuumröhrchen bei 212° schmelzen. Diese Verbindung ist, wie die übrigen als Fischgifte bekannten

*) Orientierende Versuche über das Peucenin, die aber nicht weit gediehen waren, wurden in den Dissertationen von L. Ensfellner und J. Lintner, die unter der Leitung von E. Späth durchgeführt worden waren, beschrieben.

Inhaltsstoffe der Meisterwurz, frei von Stickstoff. Auf Grund der durchgeführten Analysen kommt dem Peucenin die Bruttoformel $C_{15}H_{18}O_4$ zu. Es enthält keine Methoxy-Gruppe. In verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, dagegen nicht in einer $KHCO_3$ -Lösung. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Einleiten von CO_2 wieder ausgefällt, wodurch sein phenolischer Charakter wahrscheinlich gemacht ist. Das Peucenin gibt eine sehr charakteristische Farbreaktion. Versetzt man die alkalische Lösung dieses Stoffes mit verd. H_2O_2 , so bleibt zunächst die Lösung farblos, wird aber nach einiger Zeit intensiv blau. Auf diese Weise kann man noch 0.1 mg Peucenin leicht nachweisen.

Das Peucenin stellt nicht, wie viele seiner Begleiter, ein Cumarin vor. Beim Behandeln dieses Stoffes mit kalter methylalkoholischer Kalilauge findet bei kürzerer Einwirkung keine Lactonaufspaltung statt. Gegen das Vorliegen eines Cumarins spricht auch, daß das im folgenden beschriebene Dihydro-peucenin nicht wie die Dihydro-cumarine bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Bernsteinsäure liefert. Ein einfacher Furanring, wie in einigen anderen Inhaltsstoffen der Meisterwurz, ist im Peucenin nicht nachweisbar, da bei der Oxydation dieser Verbindung mit H_2O_2 in alkalischer Lösung nicht die charakteristische Furan-dicarbonsäure-(2.3) bzw. ihr Dimethylester gewonnen werden konnte.

Läßt man Diazomethan auf Peucenin einwirken, so entsteht in glatter Reaktion der Peucenin-monomethyläther vom Schmp. 108—109°, welcher noch in einer dimorphen bei 101—102° schmelzenden Form erhalten werden kann. Die Zerewitinoff-Bestimmung des Peucenins zeigt an, daß zwei freie Hydroxyle in dieser Verbindung vorhanden sind. Eines davon ist, wie wir feststellten, durch Diazomethan leicht methylierbar, das zweite hingegen wird nicht mehr angegriffen. Es kann aber durch die Einführung einer Acetylgruppe nachgewiesen werden. Kocht man nämlich Peucenin-monomethyläther einige Stunden mit Essigsäureanhydrid, so wird der Monoacetyl-peucenin-monomethyläther (Schmp. 125—126°) gebildet. Der Peucenin-monomethyläther ist in verd. Alkalien nicht mehr löslich, daher zeigt seine freie Hydroxy-Gruppe keinen stärker sauren Charakter mehr. Die übrigen 2 O-Atome des Peucenins sind durch Carbonylreagenzien nicht nachweisbar. Sie sind daher entweder Äther- bzw. nicht reaktionsfähige Carbonyl-Sauerstoffatome.

Die Hydrierung des Peucenins in Eisessig bei Anwesenheit von Pd-Mohr ergab, daß die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff rasch aufgenommen wird. Sodann geht die Hydrierung langsam weiter, und erst nach mehreren Tagen ist die für die Aufnahme eines zweiten Mols H_2 berechnete Menge Wasserstoff addiert. Das Dihydro-peucenin stellt eine charakteristische bei 207° schmelzende Verbindung vor, die im Hochvakuum ohne Zersetzung sublimiert. Mit dem Peucenin gibt sie eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes. Sie ist in Alkalien löslich und hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_4$. Der Verlauf der Hydrierung des Peucenins zeigt, daß dieser Stoff eine aliphatische Doppelbindung besitzt. Bei der Methylierung des Dihydro-peucenins mit Diazomethan wurde ein bei 105—106° schmelzender Monomethyläther erhalten, der im Gemisch mit dem Peucenin-monomethyläther eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigte. Die Acetylierung des Dihydro-peucenins gab ein bei 99° schmelzendes Diacetat von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_2(O.CO.CH_3)_2$.

Ein wichtiges Ergebnis lieferte die Oxydation des Dihydro-peucenins in alkalischer Lösung. Hierbei entstand eine Fettsäure, die durch Bildung ihres

Anilids vom Schmp. 102—103° als Isohexylsäure erkannt wurde. Bei der Oxydation des Peucenins selber wurde diese Säure nicht erhalten. Dieser Befund zeigt, daß im Dihydro-peucenin eine Seitenkette von 5 C-Atomen vorhanden ist, wenn man voraussetzt, daß das C-Atom der Carboxylgruppe der Isohexylsäure einem Benzolring entstammt. Im Peucenin muß dieselbe Seitenkette eingebaut sein, nur enthält sie noch eine aliphatische Doppelbindung. Die Lage derselben wurde durch Ozonisation des Peucenins in C_6H_5Cl ermittelt. Es trat hierbei Aceton auf, das durch die Bildung des charakteristischen *p*-Nitro-phenylhydrazons sicher bestimmt wurde.

Ein größeres Spaltstück des Peucenins wurde erhalten, als wir Peucenin mit 10-proz. Kalilauge verkochten und sodann mit HCl ansäuerten. Hierbei entstand eine Verbindung, die bei 0.02 Torr und 140—150° (Luftbad) sublimierte und bei 162—163° schmolz. Die mit diesem Stoff durchgeführten Analysen stimmten auf die Bruttoformel $C_{11}H_{14}O_3$. Diese Verbindung ist in gleicher Weise wie das Peucenin in verd. Kalilauge löslich; sie enthält 2 phenolische Hydroxylreste, die durch Diazomethan methylierbar sind. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 86° schmelzendes Diacetylderivat. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt dieses Abbauprodukt im Gegensatz zum Peucenin nur sehr langsam Wasserstoff auf, es enthält demnach nicht mehr die aliphatische Doppelbindung des Naturstoffes.

Zunächst hielten wir es für möglich, daß die bei 162—163° schmelzende Abbaubindung des Peucenins entsprechend ihrer Bruttoformel und einigen Eigenschaften mit einem der isomeren Dioxy-valero-phenone identisch sein könnte. Zwar gab dieses Derivat des Naturstoffes kein Semicarbazon oder einen sonstigen Abkömmling einer Carbonylverbindung. Immerhin versuchten wir, ähnlich wie Y. Asahina und M. Yasue¹⁾ gelegentlich ihrer schönen Arbeiten über Flechtenstoffe die Darstellung des 2,5-Dioxy-*n*-valero-phenons durchgeführt hatten, die Umsetzung von Isovaleriansäure mit Hydrochinon bei Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid. Neben einem öligen Produkt, in welchem wohl das Keton vorlag, entstand eine bei 164—166° schmelzende Verbindung, die in einiger Hinsicht dem Abbauprodukt glich. Sie hatte aber die Bruttoformel $C_{12}H_{10}O_3$ und gab im Gemisch mit der bei 162—163° schmelzenden Verbindung eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung. Der erhaltene Stoff vom Schmp. 164—166° war 4,4'-Dioxy-diphenyl-äther, der aus dem Hydrochinon durch Wasserabspaltung mit Zinkchlorid gebildet worden war.

Klarheit über die Struktur der Abbaubindung des Peucenins gewannen wir, als wir feststellten, daß W. Bridge, R. Heyes und A. Robertson²⁾ beim Abbau des Toxicarols mit Kalilauge einen Stoff vom Schmp. 162—163° erhalten hatten, den sie durch synthetische Versuche eindeutig als 5,7-Dioxy-2,2-dimethyl-chroman (1) erkannten. Für uns war es besonders bemerkenswert, daß dieses Chroman bei gleicher Bruttoformel denselben Schmelzpunkt besaß wie unser Abbauprodukt des Peucenins, und daß auch die Diacetate beider Verbindungen den gleichen Schmelzpunkt aufwiesen. Wir haben daher das 5,7-Dioxy-2,2-dimethyl-chroman entsprechend den Angaben der genannten Autoren hergestellt. Hierzu wurde β,β -Dimethyl-acrylsäure-chlorid in Nitrobenzol bei Anwesenheit von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit getrocknetem Phloroglucin umgesetzt und das bei dieser Reaktion gebildete 5,7-Dioxy-2,2-dimethyl-chroman nach Clemmensen zum 5,7-Di-

¹⁾ B. 69, 643 [1936].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1937, 258.

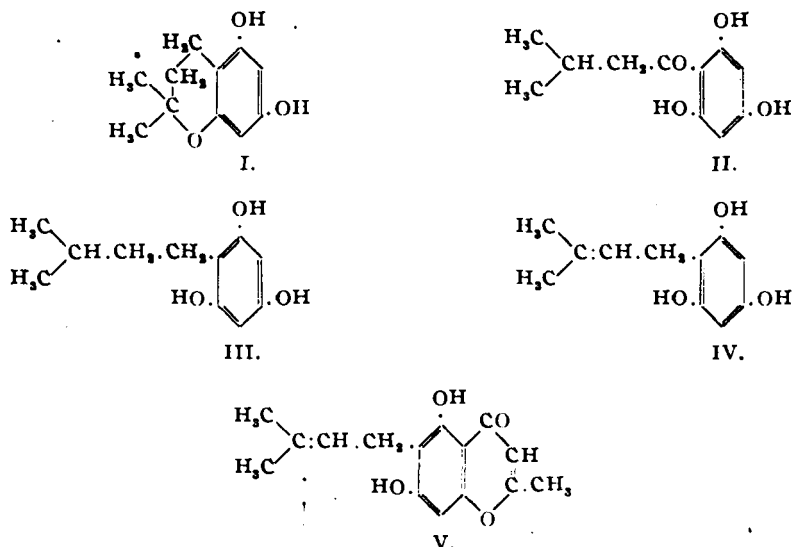
oxy-2.2-dimethyl-chroman reduziert. Dieser Stoff schmolz bei 162—163° und gab im Gemisch mit dem Abbauprodukt des Peucenins keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Auch die Diacetate waren nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt (86°) identisch.

Durch diesen Befund war also festgestellt, daß im Peucenin ein Phloroglucinderivat vorliegt, das eine Seitenkette von 5 C-Atomen besitzt. Die durchaus mögliche Auffassung, daß der ganze Komplex des 5.7-Dioxy-2.2-dimethyl-chromans mit seinem Pyranring in die Molekel des Peucenins einzubauen wäre, ließ sich nicht aufrecht erhalten. In diesem Falle könnte man den Verlauf der Hydrierung des Peucenins, wie wir ihn beobachteten, in keiner Weise verstehen. Während nämlich das 5.7-Dioxy-2.2-dimethyl-chroman bei der katalytischen Hydrierung unter den von uns gewählten Bedingungen nicht wesentlich angegriffen wird, nimmt das Peucenin leicht zwei H-Atome auf. Demnach besitzt das Peucenin eine ausgesprochen aliphatische Doppelbindung, die in der 5 C-Atome enthaltenden Seitenkette vorhanden sein muß. Damit steht im Einklang, daß bei der Oxydation des Dihydro-peucenins Isohexylsäure entsteht, während bei der gleichen mit Peucenin durchgeführten Reaktion diese Säure nicht auftritt. Die Lage der Doppelbindung ließ sich durch die Ozonisation des Peucenins bestimmen, wobei Aceton erhalten wurde. Die Seitenkette des Peucenins hat daher die folgende

Struktur: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{CH} . \text{CH}_2 -$. Bei der Entstehung des 5.7-Dioxy-2.2-dimethyl-chromans durch die alkalische Spaltung des Peucenins und Ansäuern der erhaltenen Lösung wird, abgesehen von anderen Veränderungen der Molekel, diese ungesättigte Seitenkette mit einem benachbarten Phenolhydroxyl ringgeschlossen und so der Pyranring gebildet.

Waren die gemachten Überlegungen richtig, so war zu erwarten, daß bei der alkalischen Spaltung des Dihydro-peucenins nicht das 5.7-Dioxy-2.2-dimethyl-chroman, sondern das Isoamyl-phloroglucin (III) entstehen werde. Als wir Dihydro-peucenin mit 10-proz. Kalilauge verkochten und das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure ansäuerten, erhielten wir tatsächlich nicht mehr das Chroman (Schmp. 162—163°), sondern es trat eine bei 124—125° schmelzende Verbindung auf. Die Analyse stimmte auf $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$; es konnte daher Isoamyl-phloroglucin vorliegen. Diesen noch unbekannten Stoff haben wir synthetisch aufgebaut, indem wir Phloroglucin mit Isovaleronitril bei Anwesenheit von ZnCl_2 zum 2.4.6-Trioxo-isovalero-phenon (II) kondensierten und sodann dieses Keton nach Clemmensen reduzierten. Die entstandene Verbindung schmolz bei 125—126° und stellte nach der Analyse und der vorgenommenen Synthese das Isoamyl-phloroglucin vor. Wie Schmelz- und Mischschmelzpunkt bewiesen, war sie identisch mit dem Abbauprodukt des Dihydro-peucenins. Bei der Spaltung des Dihydro-peucenins wird infolge des Vorliegens einer hydrierten Seitenkette die Möglichkeit zum Ringschluß genommen und auf diese Weise die Bildung des Isoamyl-phloroglucins herbeigeführt.

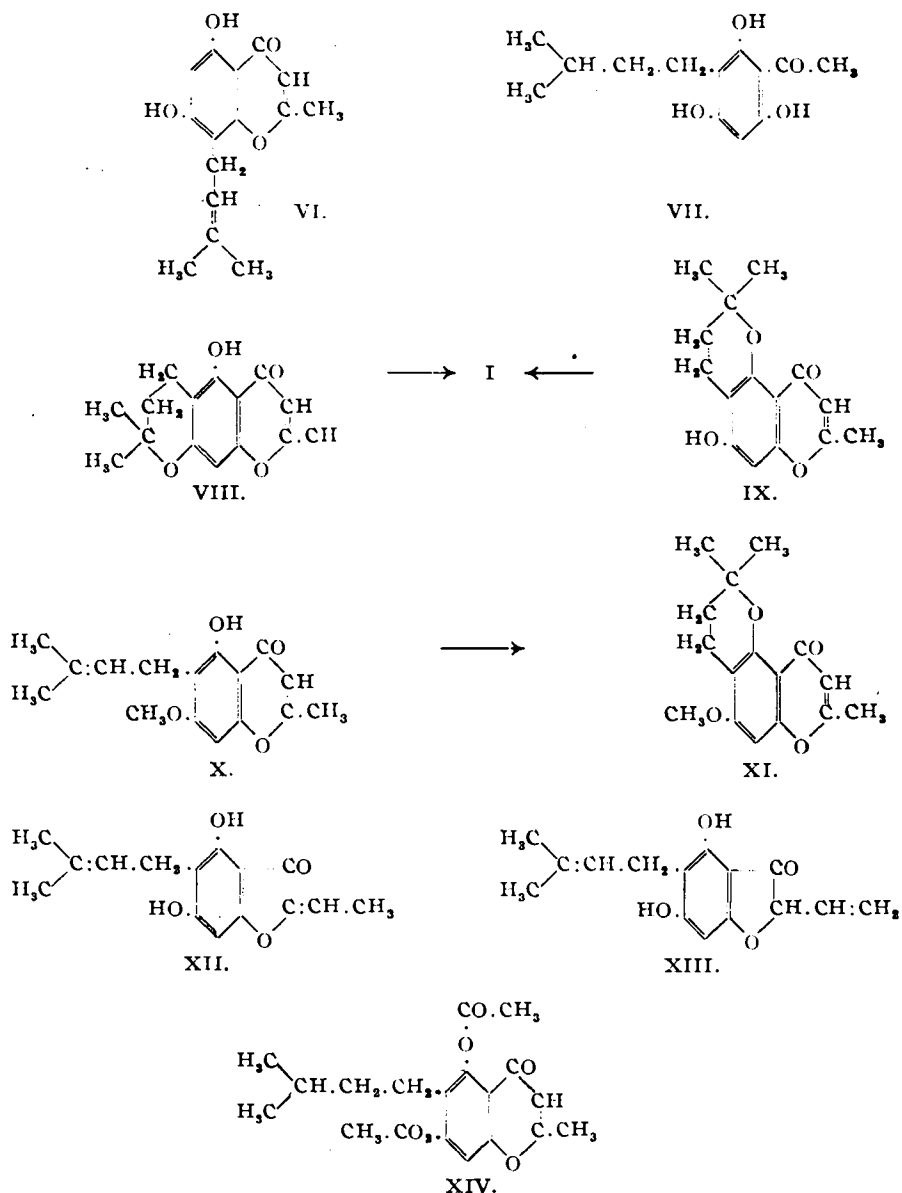
Wenn bei der alkalischen Spaltung des Peucenins die Seitenkette unverändert geblieben und nicht zum Pyranring geschlossen worden wäre, so müßte als Spaltprodukt das Isoamylenyl-phloroglucin (IV) auftreten. Dieser Rest muß daher in der Molekel des Peucenins vorhanden sein. Es fragt sich nun, welcher Komplex an das Isoamylenyl-phloroglucin (IV) angefügt werden muß, um die Struktur des Peucenins zu geben. Vergleicht man die Brutto-



formel des Isoamylenyl-phloroglucins, $C_{11}H_{14}O_3$, mit der des Peucenins, $C_{15}H_{18}O_4$, so ergibt sich eine Differenz-Formel von C_4H_2O , über deren Aufbau wir Klarheit erlangen müssen, um über die Konstitution des Peucenins völligen Aufschluß zu erhalten. Hierfür war wichtig, daß bei der alkalischen Spaltung des Peucenins eine flüchtige organische Säure entstand, die durch die Bildung ihres Anilids als Essigsäure erkannt wurde. Übrigens wurde noch in einem gesonderten Versuch die erhaltene Säure in ihr Silbersalz übergeführt und durch die Ag-Bestimmung als Essigsäure ermittelt. Bei der alkalischen Verkochung des Peucenins entsteht daher neben dem 5,7-Dioxy-2,2-dimethyl-chroman Essigsäure. Diese Säure kann keinesfalls aus dem Phloroglucinrest selber stammen. Wird Phloroglucin oder Isoamyl-phloroglucin unter den von uns beschriebenen Bedingungen mit KOH-Lösung gekocht, so wird keine Essigsäure gebildet. Es ist daher kein Zweifel, daß die Essigsäure aus dem Rest C_4H_2O stammt. Die Bildung der Essigsäure aus dem Peucenin kann man sich unter Zugrundelegung der Formeln nur so vorstellen, daß es unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser in das Chroman und 2 Mol. Essigsäure zerfällt. Wir nehmen daher an, daß sich der Komplex C_4H_2O in einem γ -Pyronring befindet, der mit dem Isoamylenyl-phloroglucin kondensiert ist.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse wählen wir für das Peucenin die Konstitutionsformel V. Es stellt, ähnlich wie das Kellin, Visnagin und das Chelloglucosid, ein 2-Methyl-chromon vor. Visnagin ist ebenso wie die anderen Verbindungen dieser Art durch Alkalien unter Bildung von Essigsäure und eines Ketons spaltbar, indem der γ -Pyronring an der Ätherbrücke geöffnet wird. Die analoge Umsetzung muß auch beim Peucenin eintreten, nur bleibt sie hier bei der Ketonbildung nicht stehen. Da wir beobachteten, daß das Isoamyl-phloracetophenon (VII) beim Erhitzen mit 10-proz. wäßriger Kalilauge in Isoamyl-phloroglucin und Essigsäure zerfällt, war es nicht verwunderlich, daß im Falle der Spaltung des Peucenins das entsprechende Keton nicht erhalten wurde. Die Ausbeuten an Essigsäure waren ähnlich wie im Falle des Visnagins, sie bewegten sich um 36% der berechneten. Diese

geringeren Mengen an Essigsäure sind dadurch erklärlich, daß bei der Öffnung des γ -Pyronringes ein Zwischenprodukt entsteht, das z. Tl. infolge weiterer Veränderung zur Essigsäurebildung nicht mehr fähig ist.



Außer der Formel V des Peucenins könnte man noch die Konstitution VI, in welcher die ungesättigte Seitenkette an der Stelle 8 des Chromonringes angeordnet ist, für diesen Naturstoff in Betracht ziehen. Wir haben aber diese

Möglichkeit eindeutig ausschließen können. Die Tendenz des Isoamylenyl-phloroglucins zum Ringschluß hat sich auch am Peucenin selbst beim Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure gezeigt. Wird nämlich Peucenin mit Eisessig, dem wenig Schwefelsäure beigemischt war, 1 Stde. auf 120–130° erhitzt, so entsteht ein Stoffgemisch, das sich in einen laugelöslichen und einen laugeunlöslichen Bestandteil zerlegen läßt. Die erstere Verbindung schmolz bei 303–304° (Vak.-Röhrchen, unter Zers.) und hatte dieselbe Bruttoformel, $C_{18}H_{16}O_4$, wie das Peucenin. Wir nannten daher diesen Stoff Allopeucenin. Mit Diazomethan gab er leicht einen bei 170–171° schmelzenden Monomethyläther. Das zweite Umlagerungsprodukt des Peucenins, das Isopeucenin, schmolz bei 132° und hatte gleichfalls die Formel $C_{18}H_{16}O_4$. Es war in verdünnten Alkalien unlöslich. Weder das Allo- noch das Iso-peucenin besaßen die aliphatische Doppelbindung des Peucenins, da wir feststellten, daß beide Stoffe der schnellen katalytischen Hydrierung widerstanden. Man mußte daher annehmen, daß in diesen beiden Verbindungen die Seitenkette des Peucenins ringgeschlossen worden war. Diese nengebildeten Ringe waren bei beiden Stoffen 2,2-Dimethyl-pyranringe, da beide Verbindungen bei der Erhitzung mit verd. Kalilauge in 5,7-Dioxy-2,2-dimethyl-chroman übergingen. Das Auftreten von 2 Isomeren bei dieser Umlagerung des Peucenins ist nur so zu erklären, daß in der Molekel des Peucenins der Ringschluß der ungesättigten Seitenkette nach zwei Seiten möglich, demnach der Isoamylenyl-Rest zwischen zwei Hydroxylgruppen angeordnet ist. Diese notwendige Voraussetzung stimmt nur auf die Formel V, die wir daher als die richtige Konstitution des Peucenins ansehen. Bei der Konstitution VI ist nur eine Hydroxylgruppe dem ungesättigten Rest benachbart, und daher kommt diese Formel keinesfalls in Betracht.

In der Konstitution V des Peucenins ist die Hydroxylgruppe bei 7 diejenige, welche die sauren Eigenschaften dieses natürlichen Chromons bedingt und leicht methyliert werden kann. Das Hydroxyl bei 5 dagegen ist sterisch gehindert und zeigt, wie einige andere Derivate des Phloroglucins, kryptophenolischen Charakter. Daher hat das Allopeucenin die Formel IX, das Isopeucenin die Struktur VIII und der Methyläther des Allopeucenins die Konstitution XI. Wird der Peucenin-monomethyläther (X) dem Ringschluß mit Eisessig-Schwefelsäure unterzogen, so entsteht ausschließlich der Methyläther des Allopeucenins (XI), da sich in diesem Fall die Ringbildung nur nach der Seite gegen 5 vollziehen kann.

Mit der angenommenen Konstitutionsformel des Peucenins stimmt gut überein, daß diese Verbindung nach der C-Methyl-Bestimmung von Kuhn-Roth die Anwesenheit von 2 C-Methyl-Gruppen in der Molekel erkennen läßt. Das eine Mol. der gebildeten Essigsäure stammt aus der ungesättigten Seitenkette, das zweite aus der Methylgruppe, die sich an der Stelle 2 des Chromonringes befindet. Vergleichende Untersuchungen mit *p*-Methoxyacetophenon, Kellin und Osthol zeigten die Verlässlichkeit der erhaltenen Werte.

Schließlich möchten wir noch die Formeln XII und XIII diskutieren, die gleichfalls den Rest des Isoamylenyl-phloroglucins enthalten und Derivate des Cumaranon vorstellen. Beide Konstitutionen haben 2 aliphatische Doppelbindungen, die leicht hydrierbar sein müßten, während im Peucenin

nur eine vorhanden ist. Auch ist nicht zu verstehen, wie bei der alkalischen Spaltung der Verbindungen XII und XIII Essigsäure gebildet werden könnte. Ein Stoff von der Formel XIII müßte bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid infolge Entstehung eines Enolacetates ein Triacetat liefern. Bei der Acetylierung des Dihydro-peucenins erhielten wir nur ein Diacetat (XIV). Die Formel XIII würde bei der Bestimmung nach Kuhn-Roth nur die Anwesenheit einer C-Methyl-Gruppe erkennen lassen, was für das Peucenin gleichfalls nicht zutrifft. Die angeführten Gründe berechtigen uns, die Formeln XII und XIII für das Peucenin auszuschließen.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung und Eigenschaften des Peucenins.

1.5 kg Rhizome der Meisterwurz (*Peucedanum Ostruthium* Koch.), welche teeblätterfein gemahlen waren, wurden im schnell laufenden Extraktor 3 Tage mit Äther ausgezogen. Die äther. Lösung wurde filtriert und zunächst 1 l 2-proz. wäßr. Kaliumcarbonat-Lösung durchtropfen gelassen, sodann 2 l 2-proz. wäßr. Ätzkali. Schließlich wurde noch 3-mal mit je 330 ccm 2-proz. Kalilauge ausgeschüttelt. Alle Lösungen wurden mit verd. Salzsäure schwach angesäuert, wobei reichliche Fällungen entstanden. Die Flüssigkeiten, die aus den ätzalkalischen Lösungen stammten, wurden vereinigt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Durch diese äther. Auszüge wurden nun 4-mal je 250 ccm 0.5-proz. wäßr. Kalilauge durchtropfen gelassen. Jeder Auszug wurde mit verd. Salzsäure schwach sauer gemacht und sodann mit Äther ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurden durch Abdestillieren des Äthers 4 Fraktionen erhalten, die bei 0.02 Torr fraktioniert destilliert wurden. Bei 170—185° (Luftbad) ging ein schwach gelbliches Öl über, das bald krystallisierte. Der größere Teil dieser Fraktion, der im wesentlichen Ostruthin vorstellte, blieb in der Destillationskugel zurück. Der Vorlauf, der das Peucenin enthielt, wurde nochmals bei 0.02 Torr und 170—175° (Luftbad) fraktioniert. In gleicher Weise wurden die Fraktionen 2—4 auf Rohpeucenin verarbeitet. Die vereinigten Produkte wurden aus Äther umgelöst und hierauf wieder im Hochvakuum (0.02 Torr) bei 170—175° (Luftbad) sublimiert. Unter Berücksichtigung der aus den Mutterlaugen erhaltenen Ausbeute wurden insgesamt 0.4 g Peucenin isoliert.

Eine kleine Menge dieses Stoffes gewannen wir noch aus dem K_2CO_3 -Auszug. Dieser wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, die auftretende Fällung mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung auf etwa 200 ccm eingengt und dann vorsichtig mit kleinen Mengen Petroläther versetzt, bis eine reichliche ölige Ausfällung erfolgte. Die darüberstehende klare Lösung wurde abgessogen und auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, im Hochvakuum fraktioniert. Versucht man, die gesamte Fällung aus dem K_2CO_3 -Auszug zu fraktionieren, so tritt starkes Schäumen auf, was die Destillation sehr erschwert. Ausb. 0.049 g.

Das Peucenin bildet schöne weiße Krystalle, die in Äther oder in Methylalkohol ziemlich schwer löslich, in Petroläther und Wasser fast unlöslich sind. Die Verbindung schmilzt im Vak.-Röhrchen bei 212° zu einer farblosen Flüssigkeit. Im Hochvakuum ist das Peucenin ohne Zersetzung sublimierbar. Die Bruttoformel dieses Naturstoffes ist $C_{15}H_{16}O_4$, wie aus den Analysen und den weiteren Untersuchungsergebnissen hervorgeht.

5.521 mg Sbst.: 13.990 mg CO₂, 3.03 mg H₂O. — 0.0069 g Sbst. in 0.0915 g Campher: $\Delta = 12^\circ$. — 0.297 g Sbst. in Pyridin: 57.53 ccm CH₄ (0°, 760 mm) (Zerewitinoff).

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 69.19, H 6.20, Mol.-Gew. 260.3, akt. H 2.00.

Gef. „ 69.15, „ 6.14, „ 251.4, „ „ 2.25.

Das Peucenin enthält keine Methoxygruppe, wie die Bestimmung nach Zeisel beweist. Dagegen besitzt es eine phenolische Hydroxylgruppe, während die zweite kryptophenolischen Charakter hat. Das Peucenin löst sich in verd. Kalilauge und wird aus dieser Lösung durch Einleiten von CO₂ oder Ansäuern mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Die Prüfung auf eine Methylendioxygruppe mit Phloroglucin-Schwefelsäure zeigte das Fehlen einer solchen Gruppierung im Peucenin an. Löst man Peucenin in verd. wäßr. NaOH und versetzt mit H₂O₂, so entsteht eine intensive Blaufärbung, die nach einiger Zeit wieder verblaßt. Aus der Reaktionsflüssigkeit konnte nicht, wie bei anderen Begleitstoffen des Peucenins in der Meisterwurz, z. B. beim Oxy-peucedanin, die Furan-dicarbonsäure-(2.3) erhalten werden. Das Peucenin enthält demnach keinen einfachen Furanring.

Die C-Methyl-Bestimmung nach Kuhn-Roth wurde an den in der folgenden Zusammenstellung genannten Substanzen vorgenommen:

Substanz	Einwaage in mg	ccm n_{100} -NaOH	Zahl d. C-Methyle
<i>p</i> -Methoxy-acetophenon	7.3295	4.63	0.95
Kellin	7.2275	3.18	1.14
	7.662	3.21	1.09
Osthol	6.1340	1.32	0.53
	6.7615	1.96	0.71
Peucenin	5.3030	3.82	1.87
	5.6640	3.55	1.63

Peucenin-monomethyläther.

0.1 g Peucenin wurde mit äther. Diazomethan-Lösung übergossen, wobei sich die Verbindung unter N₂-Entwicklung löste. Nach $\frac{1}{8}$ -stdg. Einwirkung wurde mit Äther verdünnt und mit 1-proz. wäßr. Kalilauge ausgeschüttelt, um nichtmethylierte Anteile zu entfernen. Der nach dem Verreiben des Äthers verbliebene Rückstand wurde bei 0.02 Torr destilliert. Bei 140—150° (Luftbad) ging ein farbloses Öl über, das langsam krystallisierte. Durch Umlösen aus Methylalkohol-Wasser erhielten wir Nadeln, welche bei 108—109° schmolzen. Nach dem Durchschmelzen im Vak.-Röhrchen erstarrt die Verbindung wieder und schmilzt dann bei 101—102°. Durch Animpfen mit einer Spur der höher schmelzenden Krystalle steigt der Schmelzpunkt wieder auf 108—109°. Dieses Verhalten weist auf das Vorliegen von Dimorphie hin.

5.330 mg Sbst.: 13.700 mg CO₂, 3.180 mg H₂O. — 2.338 mg Sbst.: 1.53 ccm n_{100} -Na₂S₂O₈. — 0.0067 g Sbst. in 0.1138 g Pinendibromid: $\Delta = 17.5^\circ$. — 11.25 mg Sbst.: 0.87 ccm CH₄ (15°, 747 Torr) (Zerewitinoff).

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 70.05, H 6.61, CH₃O 11.31, Mol.-Gew. 274.3, akt. H 1.

Gef. „ 70.14, „ 6.68, „ 11.28, „ 272.2, „ „ 0.88.

Die Einführung einer zweiten Methoxygruppe in das Peucenin bereitet besondere Schwierigkeiten. Weitere Einwirkung von Diazomethan auf den

Peucenin-monomethyläther durch 2 Tage gab keine merkliche Veränderung dieser Verbindung.

Die Behandlung mit methylalkohol. Kalilauge bewies, daß der Peucenin-monomethyläther kein Cumarin vorstellt. 0.03 g Peucenin-monomethyläther wurden mit 6 ccm Methylalkohol, in welchem 0.3 g KOH gelöst waren, übergossen, wobei allmählich Lösen eintrat. Nach 2-stdg. Stehenlassen wurde mit 10 ccm Wasser versetzt und die Flüssigkeit im Vak. über Schwefelsäure eingengt. Es schieden sich 0.019 g Krystalle aus, die vorerst bei etwa 90° schmolzen. Durch Destillation im Hochvak. wurde die erhaltene Verbindung gereinigt und als unveränderter Peucenin-monomethyläther erkannt. Der restliche Teil war durch die Behandlung mit der methylalkohol. Kalilauge weitgehend gespalten worden.

Acetyl-Derivat des Peucenin-monomethyläthers: 0.05 g Peucenin-monomethyläther wurden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stdn. im Kugelföhrchen gekocht. Nach dem Vertreiben des Anhydrids bei 10 Torr wurde im Hochvak. destilliert. Bei 0.01 Torr und 170—180° (Luftbad) ging ein Öl über, das aus Äther-Petroläther krystallisierte. Schmp. 125—126°. Die Analysen zeigten, daß eine Acetylgruppe eingetreten war.

2.840 mg Sbst.: 7.135 mg CO₂, 1.690 mg H₂O. — 5.521 mg Sbst.: 0.52 ccm $n_{D,20}^{20}$, Na₂S₂O₃.

C₁₅H₂₀O₆. Ber. C 68.37, H 6.33, CH₃CO 13.60. Gef. C 68.56, H 6.66, CH₃CO 13.50.

Dihydro-peucenin.

0.3 g Peucenin wurden in 12 ccm Eisessig bei Anwesenheit von 0.07 g Pd-Mohr hydriert. In etwa 1/2 Stde. wurde die für die Absättigung einer Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff aufgenommen (27.7 ccm, 14.5°, 744 Torr). Die Eisessiglösung wurde vom Katalysator abfiltriert, mit reichlich Äther nachgewaschen und die äther.-essigsäure Lösung mehrmals mit KHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand wurde bei 0.01 Torr und 170° (Luftbadtemperatur) sublimiert. Der Vak.-Schmelzpunkt lag bei 206—207°. Im Gemisch mit dem Ausgangsmaterial trat eine relativ kleine, aber deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

4.296 mg Sbst.: 10.845 mg CO₂, 2.665 mg H₂O.

C₁₅H₁₈O₄. Ber. C 68.66, H 6.92. Gef. C 68.89, H 6.94.

Dihydro-peucenin-monomethyläther: 0.09 g Dihydro-peucenin wurden in 2 ccm absol. Methylalkohol gelöst, überschüssiges Diazomethan zugefügt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Vertreiben der leicht flüchtigen Bestandteile wurde im Hochvak. destilliert. Bei 0.01 Torr und 150—160° (Luftbadtemperatur) ging ein Öl über, das bald krystallisierte und aus Äther-Petroläther umgelöst wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 106—107°. Ausb. 0.094 g. Die erhaltene Verbindung gab mit Peucenin-monomethyläther eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung.

5.245 mg Sbst.: 13.380 mg CO₂, 3.390 mg H₂O. — 3.210 mg Sbst.: 2.07 ccm $n_{D,20}^{20}$, Na₂S₂O₃ (Vieböck).

C₁₅H₂₀O₄. Ber. C 69.52, H 7.29, CH₃O 11.24. Gef. C 69.62, H 7.23, CH₃O 11.11.

Diacetyl-Derivat des Dihydro-peucenins: 34.5 mg Dihydro-peucenin, 70 mg wasserfreies Natriumacetat und 2 ccm frisch destilliertes Essigsäureanhydrid wurden 24 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in 25 ccm Wasser gegossen und 3 Stdn. zur Zer-

setzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids stehen gelassen. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt und der nach dem Vertreiben des Äthers erhaltene Rückstand im Hochvak. destilliert. Bei 0.02 Torr und 160—170° (Luftbad) destillierte ein gelbes Öl, das aus Äther-Petroläther krystallisierte. Weiße Nadelbüschel vom Schmp. 99°.

4.215 mg Sbst.: 10.17 mg CO₂, 2.40 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 65.88, H 6.40. Gef. C 65.83, H 6.37.

Abbau des Peucenins durch Ätzkali.

0.05 g Peucenin wurden mit 12 ccm 10-proz. Kalilauge 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und durch die Lösung ständig N₂ geleitet. Dann wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und die erhaltene Flüssigkeit im Extraktor mit reinem Äther ausgezogen. Der nach dem Vertreiben des Äthers verbliebene Rückstand wurde im Hochvak. destilliert. Bei 1 Torr und 150—160° (Luftbad) ging ein öliges Produkt über, das 0.0217 g wog und aus Äther-Petroläther in Nadeln krystallisierte. Schmp. 162—163°. Im Destillationskölbchen blieb ein Harz zurück, das 0.0168 g wog.

4.060 mg Sbst.: 10.12 mg CO₂, 2.650 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 68.02, H 7.27. Gef. C 68.02, H 7.30.

Acetyl-Derivat der Verbindung C₁₁H₁₄O₃: 6 mg der Verbindung C₁₁H₁₄O₃ wurden in einem Einkugelrohr mit 1 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 2 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Das überschüssige Anhydrid wurde bei 10 Torr vertrieben und der Rest im Hochvak. destilliert. Bei 0.01 Torr und 140—150° (Luftbadtemperatur) kam ein farbloses Öl, das auf Zusatz von wenig Methylalkohol sofort krystallisierte. Schmp. 86°.

Unsere Vermutung, daß die bei 162—163° schmelzende Abbauverbindung des Peucenins identisch ist mit dem 5.7-Dioxy-2.2-dimethyl-chroman, das von W. Bridge, R. Heyes und A. Robertson²⁾ beim Abbau des Toxicarols erhalten worden war, erwies sich als richtig. Entsprechend den Angaben dieser Autoren haben wir α -Brom-isovaleriansäure durch Erhitzen mit Chinolin in die β,β -Dimethyl-acrylsäure umgewandelt und daraus das Säurechlorid gewonnen. Dasselbe wurde mit wasserfreiem Phloroglucin in Nitrobenzol bei Gegenwart von AlCl₃ zur Reaktion gebracht und das hierbei gebildete 5.7-Dioxy-2.2-dimethyl-chromanon nach der Methode von Clemmensen reduziert. Das entstandene 5.7-Dioxy-2.2-dimethyl-chroman schmolz bei 162—163° und gab im Gemisch mit der beim Abbau des Peucenins erhaltenen Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Auch die Diacetate beider Verbindungen waren gleich; sie schmolzen für sich und im Gemisch bei 86°.

Methylierung der Abbauverbindung vom Schmp. 162—163°: 10 mg dieses Phenols wurden in wenig absol. Methylalkohol gelöst und mit überschüss. Diazomethan 2 Tage stehen gelassen. Nun wurde mit Äther verdünnt, mit Wasser, dann 3-mal mit 20-proz. Kalilauge ausgeschüttelt und der Rückstand der äther. Lösung im Hochvak. destilliert. Bei 0.02 Torr. und 70—80° (Luftbadtemperatur) ging ein Öl über, das nicht krystallisierte. Die Methoxyl-Bestimmung zeigte, daß der vorliegende Methyläther schwer verseifbar ist. Nur durch mehrfache Wiederholung der Bestimmung mit ein und derselben Probe konnte ein Wert erhalten werden, der dem berechneten nahe kommt.

1.976 mg Sbst.: 3.107 ccm $n_{D,20}$ -Na₂S₂O₃ (Vieböck).

$C_{13}H_{18}O_3 = C_{11}H_{14}O(OCH_3)_2$. Ber. CH₃O 27.92. Gef. CH₃O 27.10.

Die Abbauverbindung des Peucenins zeigte im Gegensatz zum Ausgangsmaterial keine aliphatische Doppelbindung. Bei der Mikrohydrierung erfolgte die H₂-Aufnahme weit langsamer als beim Vorliegen einer echten Doppelbindung zu erwarten gewesen wäre.

In einem Anfangsstadium der Arbeit hielten wir es für nicht ausgeschlossen, daß die Abbauverbindung identisch sein könnte mit einem der möglichen Dioxy-valero-phenone, welche dieselbe Bruttoformel, $C_{11}H_{14}O_3$, besitzen. Das 2,5-Dioxy-*n*-valerophenon haben Y. Asahina und M. Yasue¹⁾ durch Erhitzen von Hydrochinon mit *n*-Valeriansäure und ZnCl₂ als hellgelbes Öl erhalten. Wir haben einen ähnlichen Versuch mit Isovaleriansäure vorgenommen. Es lag uns vorerst daran, eine kristallisierte Verbindung zu erhalten, die einen ähnlichen Schmelzpunkt hatte wie unser Abbauprodukt des Peucenins. Das gelang zwar, doch war diese Verbindung nicht identisch mit dem Abbauprodukt, zeigte nicht einmal dieselbe Zusammensetzung, sondern erwies sich als der bereits bekannte, bei 160–161° schmelzende 4,4'-Dioxy-diphenyläther, der aus dem Hydrochinon durch die Einwirkung des Zinkchlorids gebildet worden war. Das daneben entstandene ölige Keton wurde nicht untersucht.

2 g Hydrochinon, 1.8 g *iso*-Valeriansäure und 3 g wasserfreies Zinkchlorid wurden unter Rückfluß 2 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Ganze wurde mit einer Lösung von 5.18 g KOH in 40 ccm Methylalkohol übergossen, ständig N₂ durchgeleitet, öfter umgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit 100 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 18 ccm konz. Salzsäure in 100 ccm Wasser angesäuert, der Methylalkohol im Vak. abdestilliert, die zurückgebliebene Lösung mit KCl gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Nun wurde der Äther abdestilliert und aus dem zurückgebliebenen Produkt bei 10 Torr die Valeriansäure abdestilliert. Hierauf wurde bei 1 Torr fraktioniert destilliert. Bei 120° (Luftbad) kamen weiße Krystalle, bei 130–140° etwas gelbliches Öl und bei 160–200° die Hauptmenge als gelbliches Öl. Die letztere Fraktion wurde mit Wasser ausgekocht, durch Filtration vom Öl getrennt und die wäßr. Lösung eingeengt. Es fielen sodann Blättchen aus. Durch Wiederholung des Ausziehens mit Wasser wurden noch weitere Mengen erhalten. Die Verbindung wurde aus Äther-Petroläther umgelöst und schmolz nach mehrfacher Hochvak.-Destillation bei 164–166°. Die Analyse stimmt auf die Werte des 4,4'-Dioxy-diphenyläthers, den C. Häussermann und E. Bauer²⁾ durch Diazotieren des Bis-[4-amino-phenyl]-äthers in geringer Ausbeute darstellten und für den sie den Schmp. 160–161° angaben.

5.183 mg Sbst.: 13.600 mg CO₂, 2.320 mg H₂O.

$C_{12}H_{10}O_3$. Ber. C 71.28, H 4.99. Gef. C 71.56, H 5.01.

Ozonisation des Peucenins.

50 mg Peucenin wurden in 10 ccm reinem Chloräthan gelöst, auf etwa –10° mit Eis-Kochsalz abgekühlt und 23.5 ccm 5.5-proz. Ozon durchgeleitet. Das Chloräthan wurde verdunsten gelassen, der Rückstand mit 20 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht und dann am absteigenden Kühler einige Kubikzentimeter in die Vorlage, in welcher sich 20 ccm einer 10-proz. Lösung von

²⁾ B. 30, 738 [1897].

p-Nitro-phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure befanden, überdestilliert. Das ausgefallene *p*-Nitro-phenylhydrazon wurde abgesaugt und im Hochvak. sublimiert. Bei 0.01 Torr und 130° (Luftbadtemperatur) wurden gelbe Krystalle erhalten, die sich nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt (153—154°) als *p*-Nitro-phenylhydrazon des Acetons erwiesen.

Umlagerung des Peucenins mit Eisessig-Schwefelsäure.

0.3 g Peucenin wurden mit 7.5 ccm eines Eisessig-Schwefelsäure-Gemisches (auf 1 ccm Eisessig 1 Tropfen konz. H_2SO_4) 1 Stde. im Metallbad auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit K_2CO_3 neutralisiert, wobei eine Fällung auftrat. Die Lösung wurde mit viel Äther ausgezogen, da die ausgefallene Verbindung recht schwer in Lösung ging. Die abgetrennte äther. Flüssigkeit wurde 3-mal mit je 10 ccm 1-proz. wäßr. KOH ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Lösungen wurden mit verd. Salzsäure angesäuert, wodurch eine starke Fällung auftrat, die abgesaugt wurde. Ausb. 0.089 g. Dieses Produkt wurde im Hochvak. sublimiert. Bei 150° (Luftbad) kam eine Spur eines öligen Vorlaufes, bei 220—230° sublimierte die Hauptmenge in glänzenden Krystallen. Der Schmelzpunkt lag im Vak.-Röhrchen bei 303—304° unter Zers. (Dunkelfärbung). Bei schnellerem Erhitzen, besonders im Kofler-Apparat, konnten noch etwas höhere Zersetzungspunkte beobachtet werden. Die erhaltene Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Äther. Wir nennen diese dem Peucenin isomere Verbindung Allopeucenin.

4.594 mg Sbst.: 11.680 mg CO_2 , 2.510 mg H_2O .

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 69.19, H 6.20. Gef. C 69.38, H 6.11.

Die äther. Lösung, welche mit wäßr. Lauge ausgeschüttelt worden war und die nichtphenolischen Bestandteile enthielt, wurde eingedampft und der Rückstand bei 0.01 Torr destilliert. Bei 150—160° (Luftbadtemperatur) ging ein fast farbloses Öl über, das sogleich krystallisierte. Ausb. 0.18 g. Durch Umlösen aus Äther-Petroläther erhielten wir Krystalle, die bei 132° schmolzen. Diese Verbindung ist in verd. Lauge unlöslich und reagiert nicht mit Diazomethan. Wir bezeichnen sie als Isopeucenin.

3.746 mg Sbst.: 9.500 mg CO_2 , 2.130 mg H_2O .

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 69.19, H 6.20. Gef. C 69.21, H 6.36.

Alkalisaltung des Allopeucenins (IX): 20 mg Sbst. wurden mit 20 ccm 1-proz. wäßr. Kalilauge 1 Stde. im N_2 -Strom gekocht, dann mit HCl angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Bei der Destillation des Äther-rückstands bei 0.01 Torr ging bei 140—150° (Luftbadtemperatur) ein farbloses Öl über, das sofort krystallisierte; bei 220° sublimierte noch eine kleine Menge der Ausgangsverbindung. Die Hauptmenge zeigte den Schmelzpunkt des 5.7-Dioxy-2.2-dimethyl-chromans und gab auch im Gemisch mit diesem Stoff keine Erniedrigung.

Alkalisaltung des Isopeucenins (VIII): Auch bei diesem Isomerisierungsprodukt des Peucenins entstand dieselbe Abbauverbindung. 30 mg wurden mit 7 ccm 10-proz. Kalilauge 1 Stde. im N_2 -Strom gekocht und wie vorher angegeben verarbeitet. Bei 0.01 Torr und 140—150° (Luftbad) destillierte ein farbloses Öl, das sogleich krystallisierte. Ausb. 0.0243 g. Aus Äther-Petroläther Krystalle, die bei 162—163° schmolzen und mit 5.7-Dioxy-2.2-dimethyl-chroman (Schmp. 162—163°) identisch waren.

Methylierung des Allopeucenins (IX): 10 mg wurden mit wenig absol. Methylalkohol übergossen und dann äther. Diazomethan 24 Stdn. einwirken gelassen. Nach dem Vertreiben der leicht flüchtigen Bestandteile wurde bei 0.02 Torr destilliert. Bei 140—150° (Luftbadtemperatur) ging ein farbloses Öl über, das sofort zu farblosen, derben, würfeligen Krystallen erstarrte. Schmp. 170—171° (XI).

Isomerisierung des Peucenin-monomethyläthers mit Eisessig-Schwefelsäure: 0.1 g Peucenin-monomethyläther wurde mit einer Mischung von 2.5 ccm Eisessig-Schwefelsäure (auf 1 ccm Eisessig 1 Tropfen konz. H_2SO_4) 1 Stde. im Metallbad auf 120—130° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden die Säuren mit KHCO_3 abgestumpft, dann wurde ausgeäthert, die äther. Lösung mit 1-proz. KOH durchgeschüttelt, der Äther vertrieben und der Rückstand im Hochvak. destilliert. Bei 140—150° (Luftbadtemperatur) ging ein farbloses Öl über, das sogleich zu derben, würfeligen Krystallen erstarrte. Schmp. 170—171°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Methyläther des Allopeucenins gab keine Erniedrigung.

3.421 mg Sbst.: 2.23 ccm $n_{D_{30}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Vieböck).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3(\text{OCH}_3)$. Ber. CH_3O 11.31. Gef. CH_3O 11.24.

Alkalispaltung des Allopeucenin-methyläthers: 20 mg dieser Verbindung wurden mit 20 ccm 1-proz. Kalilauge 1 Stde. im N_2 -Strom gekocht. Nach dem Erkalten wurde angesäuert und ausgeäthert. Bei 0.01 Torr und 110° (Luftbadtemperatur) destillierte ein schwach gelbes Öl.

3.483 mg Sbst.: 3.13 ccm $n_{D_{30}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Vieböck).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2(\text{OCH}_3)$. Ber. CH_3O 14.91. Gef. CH_3O 15.49.

Bestimmung der Essigsäure, die bei der Laugenspaltung des Peucenins auftritt.

0.1 g Peucenin wurde im Wenzelschen Acetylbestimmungs-Apparat 1 Stde. mit 24 ccm 10-proz. wäßr. KOH im langsamen N_2 -Strom gekocht, dann abkühlen gelassen, 3 ccm reinste Phosphorsäure (d 1.7) und 8 g sek. Natriumphosphat zugesetzt und in $n_{D_{10}}\text{-NaOH}$ im Vak. überdestilliert. Hierbei wurden 0.0188 g Essigsäure festgestellt, was bei einer Abspaltung von 2 Mol. Essigsäure aus 1 Mol. Peucenin 40.7% der ber. Menge ausmacht. Die mit $n_{D_{10}}\text{-HCl}$ auf schwach alkalisch eingestellte Lösung des Natriumacetats wurde im Vak. eingedampft und der erhaltene Rückstand mit 0.2 g Anilinhydrochlorid und 2 ccm Anilin 14 Stdn. im Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde mit 200 ccm 1-proz. Salzsäure versetzt und im Extraktor mit Äther ausgezogen. Der vom Äther befreite Auszug wurde bei 1 Torr destilliert. Bei 90—100° (Luftbadtemperatur) kam ein bräunliches Öl, das nochmals destilliert wurde. Es krystallisierte und wurde aus Petroläther unter Druck umgelöst. Das begleitende Diphenylamin ging glatt in Lösung, während das Acetanilid in schönen Nadeln zur Ausscheidung gelangte. Ausb. 15 mg. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther unter Druck lag der Schmelzpunkt bei 115—116° nach Sintern, bei neuerlicher Wiederholung bei 116—118°. Im Gemisch mit Acetanilid trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. Damit ist die Bildung von Essigsäure bei der alkalischen Spaltung des Peucenins bewiesen. Isoamyl-phloroglucin gibt bei der Verkochung mit 10-proz. KOH keine Essigsäure.

In einem zweiten Versuch wurde die gebildete Essigsäure durch die Analyse des Silbersalzes bestimmt.

0.30 g Peucenin wurden ähnlich wie im vorangehenden Versuch aber mit 1-proz. wäbr. Lauge verkocht und in der beschriebenen Weise weiter verarbeitet. Hierbei wurden 0.0453 g Essigsäure titrimetrisch bestimmt (32.7% der ber. Menge). 0.1948 g 5.7-Dioxy-2.2-dimethyl-chroman und 0.0218 g Harz konnten isoliert werden. Die alkalische Lösung des Natriumacetats wurde im Vak. auf ein kleines Volumen eingedampft, mit $n/_{10}$ -HNO₃ schwach angesäuert und nun mit 2.54 ccm 10-proz. AgNO₃ versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde nach 1-stdg. Stehenlassen im Eisschrank auf einer gewogenen Nutsche abgesaugt, mit der Mutterlauge zur quantitativen Überführung des Niederschlags mehrmals nachgewaschen und sodann 4-mal mit je 0.5 ccm eiskaltem Wasser behandelt. Gewicht des Silberacetats 0.0695 g.

5.457 mg Sbst.: 3.540 mg Ag.

CH₃COOAg. Ber. Ag 64.63. Gef. Ag 64.87.

Isoamyl-phloroglucin aus Dihydro-peucenin.

0.05 g Dihydro-peucenin wurden mit 12 ccm 10-proz. Kalilauge im Stickstoffstrom 1 Stde. gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der äther. Lösung, der beim Eindampfen auftrat, ging beim Destillieren bei 1 Torr und 160—170° (Luftbadtemperatur) über. Die Verbindung bildete sogleich eisblumenartige Krystalle; der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 121 bis 125°. Die Ausb. betrug 0.0275 g. Nach nochmaligem Destillieren bei 0.01 Torr und Umlösen aus Benzol schmolz die Verbindung bei 124—125°.

5.072 mg Sbst.: 12.435 mg CO₂, 3.710 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₈. Ber. C 67.30, H 8.22. Gef. C 66.90, H 8.18.

Wir haben das Isoamyl-phloroglucin, das in diesem Abbauprodukt vorlag, synthetisch dargestellt, indem wir zunächst 2.4.6-Trioxy-isovalero-phenon gewannen und diese Verbindung nach Clemmensen reduzierten.

2.4.6-Trioxy-isovalero-phenon: In eine Lösung von 15.7 g wasserfreiem Phloroglucin, 10.4 g Isovaleronitril und 9 g wasserfreiem Zinkchlorid in 100 ccm absol. Äther wurde HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet und über Nacht stehengelassen. Der Äther wurde im Vak. abgedampft, der Rückstand mit 500 ccm heißem Wasser versetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach 3-maligem Ausschütteln mit viel Äther wurden die äther. Lösungen eingedampft und der viscose Rückstand aus Wasser umgelöst. Es fielen glänzende Blättchen aus, welche abgesaugt wurden. Die Ausb. betrug 6 g. Die Verbindung schmolz lufttrocken bei 123—126° unter Aufschäumen (Vak.-Röhrchen). Sie enthielt Krystallwasser. Das Keton wurde nun bei 0.01 Torr und 180—190° (Luftbadtemperatur) in mehreren Anteilen destilliert. Es ging ein gelbliches Öl über, das harzartig erstarrte. Nach 2-maligem Umlösen aus Benzol zeigte die Verbindung den Schmp. 144—145°.

10.24 mg Sbst.: 23.510 mg CO₂, 6.469 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₄. Ber. C 62.82, H 6.72. Gef. C 62.65, H 7.07.

Isoamyl-phloroglucin: Zu 20 g amalgamiertem Zinkstaub, der 3-mal mit heißer, 5-proz. Salzsäure behandelt worden war, gaben wir 0.4 g 2.4.6-Trioxy-isovalero-phenon, 5 ccm Äthylalkohol, 2 ccm Eisessig, 11 ccm Wasser und 9 ccm konz. Salzsäure und kochten 6 Stdn. am Rückflußkühler. Dann wurde heiß dekantiert, der Zinkstaub 3-mal mit siedendem Wasser ausgezogen und hierauf im Vak. Alkohol und Essigsäure in der Haupt-

sache weggetrieben. Nach Zugabe von KCl wurde im Extraktor ausgezogen, die äther. Lösung mit KHCO_3 ausgeschüttelt, die Lösung eingedampft und der erhaltene Rückstand bei 0.02 Torr destilliert. Bei 140° (Luftbadtemperatur) ging ein Öl über, das sogleich krystallisierte und nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol bei $125\text{--}126^\circ$ schmolz. Ausb. 0.1755 g. Der Mischschmelzpunkt mit der Abbauverbindung des Dihydro-peucenins lag bei der gleichen Temperatur.

4.856 mg Sbst.: 11.910 mg CO_2 , 3.600 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 67.30, H 8.22. Gef. C 66.93, H 8.30.

2.4.6-Trioxo-5-isoamyl-acetophenon.

1.088 g Isoamyl-phloroglucin, 0.46 g frisch destilliertes Acetonitril und 0.4 g wasserfreies Zinkchlorid wurden in 60 ccm absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2-tägigem Stehenlassen wurde die Flüssigkeit, in der sich ein Öl ausgeschieden hatte, im Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 40 ccm Wasser $\frac{3}{4}$ Stdn. verkocht und dann ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser und hierauf mit 5-proz. Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Bei der Destillation bei 0.01 Torr und 190° (Luftbad) ging ein gelbes Öl über, das sogleich krystallisierte. Ausb. 1.23 g. Nach dem Umlösen aus Benzol bildete das Keton blaßgelbe Krystalle und schmolz bei 188° .

8.770 mg Sbst.: 21.050 mg CO_2 , 6.170 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 65.50, H 7.62. Gef. C 65.50, H 7.87.

Durch 1-stdg. Kochen mit 10-proz. Kalilauge wurde dieses Keton in Essigsäure und Isoamyl-phloroglucin gespalten.

0.09 g des Ketons wurden mit 24 ccm 10-proz. Kalilauge 1 Stde. im N_2 -Strom am Rückflußkühler gekocht. Die Verbindung löste sich unter Gelbfärbung, die aber nach 30 Min. fast ganz verschwunden war. Es wurde nach Beendigung der Umsetzung angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand bei 0.01 Torr und 140° (Luftbad) destilliert, wobei ein bald krystallisierendes Öl überging. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der aus Benzol umgelösten Verbindung zeigten an, daß Isoamyl-phloroglucin gebildet worden war.

264. **Matti Herman Palomaa: Studien über ätherartige Verbindungen, XXV. Mittell.*): Reaktionsgeschwindigkeit und innermolekulare Kräfte, I. Mitteilung.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finland).]

(Eingegangen am 15. Oktober 1941.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde angegeben, daß die Tiefe des relativen Minimums der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Grad der Ungesättigtheit der koordinativ ungesättigten Atome bzw. Atomgruppen bedingt wird. Die damals besprochene Größenfolge: Carbonyl- oder Oxosauerstoff > Äthersauerstoff > Methylgruppe wurde aus dem Verhalten der betreffenden Körperklassen summarisch gefolgert. In dieser Hinsicht ist es von Interesse, daß die Reihenfolge mit gewissen atomistischen

*) XXIV. Mittell.: B. 74, 294 [1941].

1) B. 71, 484 [1938].