5. Nach Fütterung von Deuterio-bernsteinsäure an Ratten enthalten die Leberfettsäuren praktisch keinen schweren Wasserstoff. Die Körperflüssigkeiten zeigten aber eine gewisse Anreicherung an D. Bernsteinsäure verbrennt, wie auch Belastungsversuche an einem Hund ergaben, rasch und vollständig. An Ratten verfütterte Adipinsäure wird nicht abgelagert.

6. Nach gemeinsamen Gaben von Tetradecan- oder Decan-dicarbonsäure und Deuterio-korksäure erfährt letztere eine gewisse Herabsetzung ihres D-Gehaltes. Dieser Befund bestätigt die beobachtete β-Oxydation jener Dicarbonsäuren, zeigt aber gleichzeitig, dass dieselben grösstenteils über andere Wege abgebaut werden.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung* an der Universität Zürich und solchen der *Rockefeller Foundation* in New York durchgeführt.

Zürich, Physiologisch-chemisches Institut der Universität.

---

160. Zur Kenntnis der Diterpene

(52. Mitteilung[1]).

Über das Chinonaddukt und die Permanganatoxydation der Lävo-pimarsäure

von **L. Ruzicka** und **St. Kaufmann.**

(I. XI. 41.)

Vor kurzem berichteten wir über die Ozonisation und die Permanganatoxydation des Maleinsäure-anhydrid-Adduktes der Lävo-pimarsäure[2]). Die dabei erhaltenen Resultate waren für die genaue Festlegung der Lage der konjugierten Doppelbindungen im Ringe B der Lävo-pimarsäure nicht verwertbar. Dagegen führte die Ozonisation[3]) des aus dem Maleinsäure-anhydrid-Addukt der Lävo-pimarsäure erhältlichen Methylesters zu einer Reihe gut krystallisierter und charakterisierter Abbauprodukte, die mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Formel I der Lävo-pimarsäure sprechen[4]). In zweiter Linie wäre die Formel II in Betracht zu ziehen, die auf Grund der Ergebnisse der Ozonisation nicht ausgeschlossen werden konnte,

---

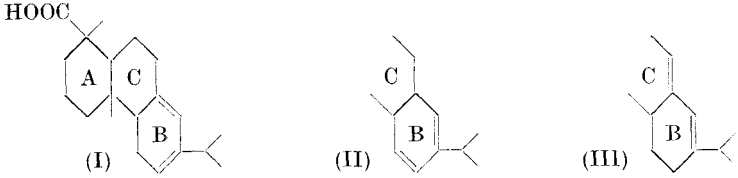
[1]) 51. Mitt. Helv. **24**, 1389 (1941).

[2]) *Ruzicka* und *La Lande* jr., Helv. **23**, 1357 (1940).

[3]) *W. Sandermann*, B. **74**, 153 (1940), schreibt: „Die Ozonisation ist für das Gebiet der Harzsäuren wenig geeignet". Gerade das oben erwähnte Beispiel, wie auch die kürzlich von *Ruzicka, Bernold* und *Tallichet*, Helv. **24**, 223 (1941), beschriebene Einwirkung von Ozon auf Agathen-disäure zeigt, dass auch diese Methode gelegentlich wertvolle Resultate auf dem Gebiete der Polyterpene liefern kann.

[4]) *Ruzicka* und *Kaufmann*, Helv. **23**, 1357 (1940).

aber wegen des überaus leicht stattfindenden Überganges der Lävo-pimarsäure in die Abietinsäure (III) doch viel weniger wahrscheinlich ist, denn man müsste für den Übergang von II in III Verschiebung jeder der beiden Doppelbindungen bis zur übernächsten Stelle annehmen.



Unsere zuletzt zitierte Abhandlung veranlasste *W. Sandermann*[1]) zu einigen Bemerkungen, die nicht unwidersprochen bleiben dürfen.

1. *Sandermann* behauptet, er hätte vor uns gezeigt[2]), dass sich das schon bekannte[3]) Maleinsäure-anhydrid-Addukt der Abietinsäure nicht von dieser Säure, sondern von Lävo-pimarsäure ableite. Diese angebliche Feststellung wurde durch eine Veröffentlichung von *Wienhaus* und *Sandermann*[4]) bekannt, in welcher jedoch keine reine Lävo-pimarsäure zur Herstellung des Adduktes benützt wurde, sondern eine „ursprüngliche Kiefernharzsäure" vom Smp. 139—142°, $[\alpha]_D = -112°$. Im Gegensatze dazu benützen *Bacon* und *Ruzicka*[5]) reine Lävo-pimarsäure, die bekanntlich ein $[\alpha]_D = -270°$ zeigt. Nur die Anwendung eines solchen Präparates erlaubt die sichere Ableitung des Maleinsäure-anhydrid-Adduktes von Lävo-pimarsäure.

2. *Sandermann* meint, er habe durch folgende Versuchsreihe gleichfalls die Formel I der Lävo-pimarsäure bewiesen: ursprüngliche Kiefernharzsäure gibt mit Acetylen-dicarbonester ein amorphes Addukt, welches auf 180° erhitzt keine flüchtigen Produkte entwickelt und beim Erhitzen mit Palladium auf 300° kein krystallisiertes Dehydrierungsprodukt liefert. Benützung unreinen Ausgangsmaterials, Durchführung einer Serie von drei Umsetzungen ohne Isolierung irgend eines charakteristischen Produktes dürfte wohl kaum ein empfehlenswerter Weg zur Konstitutionsaufklärung sein[6]).

Wir teilen hier die Resultate zweier Versuchsreihen ausgehend von Lävo-pimarsäure mit, die wieder zeigen, dass „ursprüngliche Kiefernharzsäure" und reine Lävo-pimarsäure verschiedenartige Resultate liefern können.

Addition an Chinon. *Wienhaus* und *Sandermann*[7]) erhielten bei der Einwirkung von p-Benzochinon an „ursprüngliche Harzsäure", $[\alpha]_D = -112°$, ein Addukt vom Smp. 214°, $[\alpha]_D = -148°$ (in Chloroform). Wir liessen reine Lävo-pimarsäure mit Chinon in Benzollösung bei Zimmertemperatur stehen; das in quantitativer

[1]) B. **74**, 154 (1941).
[2]) Diss. Leipzig 1936.
[3]) *Ruzicka, Ankersmit* und *Frank*, Helv. **15**, 1289 (1932).
[4]) B. **69**, 2202 (1936).
[5]) Chemistry and Industry **55**, 546 (1936).
[6]) Übrigens ist Formel I nicht einmal durch unsere auf eine Reihe gut charakterisierter krystallinischer Umwandlungsprodukte sich stützende Versuche endgültig bewiesen, sondern kann nur als ausserordentlich wahrscheinlich bezeichnet werden.
[7]) B. **69**, 2204 (1936).

Ausbeute entstandene Addukt schmilzt bei 190°, $[\alpha]_D = -163°$ (in Chloroform). Das U.V.-Absorptionsspektrum (Fig. A, Kurve 1) dieses Adduktes $C_{26}H_{34}O_4$ (IV) zeigt Maxima bei 230 mμ, log $\varepsilon = 4{,}2$, bei 295 mμ, log $\varepsilon = 2{,}9$ und bei 380 mμ, log $\varepsilon = 2{,}2$. Zum Vergleich teilen wir in Fig. A das Absorptionsspektrum von Diacetyl-äthylen (V) (Kurve 2) mit. Da vor kurzem auch *Malewskaja*[1]) ein Addukt von Chinon an reine Lävo-pimarsäure beschrieb, das bei 194° schmilzt, so wäre in Erwägung zu ziehen, ob sich das von *Wienhaus* und *Sandermann* isolierte Addukt nicht vielleicht von einer anderen „ursprünglichen Harzsäure" als Lävo-pimarsäure oder von einem Gemisch solcher ableitet.

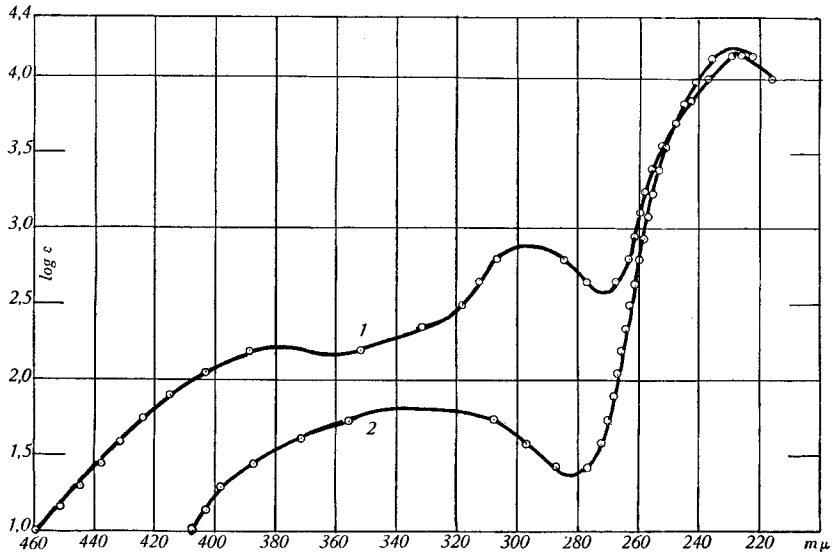
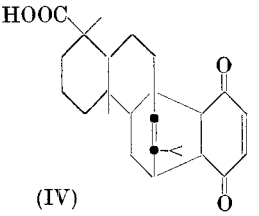


Fig. A.
Kurve 1. Lävo-pimarsäure-Chinon-Addukt (IV).
Kurve 2. Diacetyl-äthylen (V).

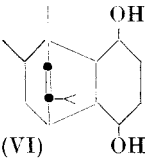
Wienhaus und *Sandermann* hydrierten ihr Addukt mit Platin als Katalysator in alkoholischer Lösung zu einem Dihydro-derivat $C_{26}H_{36}O_4$, das auch durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bereitet wurde. Wir liessen auf das bei 190° schmelzende Addukt Wasserstoff in Gegenwart von Platinoxyd-Katalysator in Essigesterlösung, die mit wenig Eisessig versetzt war, einwirken und konnten so ein Tetrahydro-produkt $C_{26}H_{38}O_4$ vom Smp. 245° erhalten. Während im Dihydroderivat wohl die Doppelbindung zwischen den beiden Carbonylgruppen abgesättigt ist, ist bei dem Tetrahydroprodukt nicht etwa die zweite Doppelbindung (im ursprünglichen

[1]) C. **1941**, 2659.

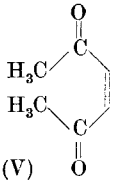
Ring B) hydriert worden, sondern eine der Ketogruppen: die Substanz liefert mit Pyridin-Acetanhydrid in der Kälte ein Monoacetat. Das U.V.-Absorptionsspektrum (Fig. B, Kurve 1) weist noch das einer Carbonylgruppe entsprechende Maximum bei ungefähr 300 mμ, log $\varepsilon = 1{,}9$, auf. Die Verbindung $C_{26}H_{38}O_4$ nimmt in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxyd-Katalysator noch 1 Mol Wasserstoff auf unter Bildung des Diols (VI), das keine charakteristische Absorptionsbande im U.V. aufweist (Fig. B, Kurve 2), also keine Ketogruppe mehr enthalten kann.



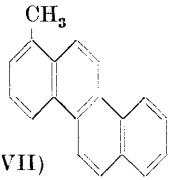
(IV)



(VI)



(V)



(VII)

Es wäre denkbar gewesen, dass bei der Dehydrierung von VI unter Abspaltung der die Isopropylgruppe tragenden ungesättigten Brücke (als Iso-penten) Methyl-chrysen (VII) hätte entstehen können. Beim Erhitzen von VI mit Selen konnte jedoch, in Übereinstimmung mit dem Resultat der Dehydrierung des Maleinsäure-anhydrid-Addukts[1]) der Lävo-pimarsäure, nur Reten isoliert werden. Auch beim trockenen Destillieren des Maleinsäure-anhydrid-Addukts wird Maleinsäure-anhydrid frei. In allen diesen Fällen neigt also das Dien-Addukt der Lävo-pimarsäure zur Abspaltung der angelagerten Molekel, während beim Erhitzen von Addukten einfacherer Diene Äthylen, bzw. substituierte Äthylene eliminiert werden[2]).

Oxydation mit Permanganat. *Ruzicka*, *Bacon*, *Lukes* und *Rose*[3]) oxydierten reine Lävo-pimarsäure unter milden Bedingungen mit Kaliumpermanganat. Das Gemisch der erhaltenen sauren Produkte konnte durch fraktionierte Fällung, zuerst mit Essigsäure und nachher mit Salzsäure, in 2 Anteile zerlegt werden. Die Essigsäurefällung liess sich durch Umkrystallisieren aus Aceton in schwerer und leichter lösliche, gut krystallisierte Fraktionen zerlegen, die

[1]) *B. Arbusow*, J. allg. Chem. (U.S.S.R.) **2**, 806 (1932), nach dem Ref. im C. **1933**, II, 1192.

[2]) *Alder* und *Rickert*, A. **524**, 180 (1936).

[3]) Helv. **21**, 583 (1938).

deutlich verschieden krystallisieren und bei wiederholtem Umlösen bzw. beim Aufbewahren einen schwankenden Schmelzpunkt aufweisen; es wurden Präparate vom Smp. 206—207°, 196—198°, 194—196° analysiert und dabei auf die Formel der Dioxy-lävo-pimarsäure $C_{20}H_{32}O_4$ stimmende Werte erhalten. Die Analysen zweier Präparate der Salzsäurefällung vom Smp. 196—198° und 214° entsprachen der Formel $C_{20}H_{32}O_5$.

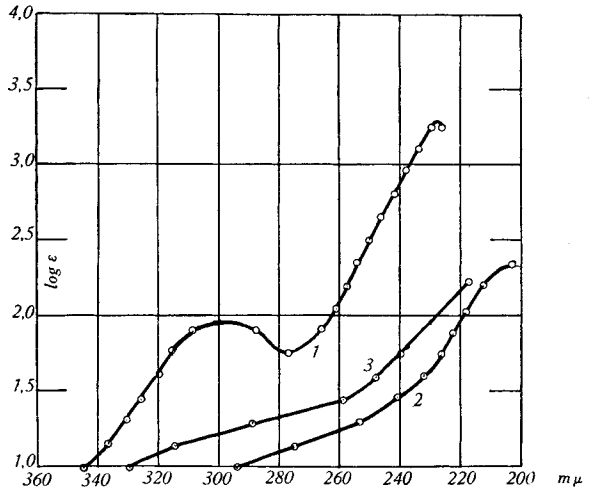


Fig. B.

Kurve 1. Lävo-pimarsäure-Chinon-Addukt + 2 H_2 ($C_{26}H_{38}O_4$) (IV).
Kurve 2. Lävo-pimarsäure-Chinon-Addukt + 3 H_2 ($C_{26}H_{40}O_4$) (VI).
Kurve 3. Oxido-dioxy-lävo-pimarsäure-methylester ($C_{21}H_{34}O_5$, Smp. 183°).

Wienhaus und *Sandermann*[1]) erhielten bei wiederholter Oxydation der ursprünglichen Kiefernharzsäure von Schmelzpunkten zwischen 130 und 143°, $[\alpha]_D = -86°$ bis $-108°$, aus der Essigsäurefällung der Oxydationsprodukte nur einmal Krystalle, die bei 243° schmolzen und deren Analysenwerte auf die Formel der Dioxysäure $C_{20}H_{32}O_4$ stimmten. Kiefernharzsäure „mit etwas stärkerer Linksdrehung“[2]) lieferte bei der Oxydation dieses Produkt nicht, sondern es war dabei ein krystallisiertes Kaliumsalz erhältlich, woraus nur eine amorphe Säure abgeschieden werden konnte, die aber einen krystallisierten Methylester $C_{21}H_{34}O_5$ vom Smp. 183° gab, welcher seinerseits zu einem krystallisierten Monoacetat acetylierbar war. *Wienhaus* und *Sandermann* konnten den Methylester auch ausgehend von reiner Lävo-pimarsäure ($[\alpha]_D = -243°$) bereiten und bezeichneten die demselben zugrunde liegende, nicht in reiner Form bekannte, Säure $C_{20}H_{32}O_5$ als Oxido-dioxy-lävopimarsäure.

[1]) B. **71**, 1098 (1938).
[2]) Ohne genauere Angaben.

Wir wiederholten deshalb die Oxydation der Lävo-pimarsäure[1]) mit Kaliumpermanganat unter Kombination der *Wienhaus*'schen und unserer Vorschrift, und es konnten dabei in gleichem Ansatz sowohl unsere schwerer lösliche Dioxysäure vom Smp. bei ungefähr 200°, wie auch, nach Veresterung der Mutterlaugen der Oxydationsprodukte mit ätherischer Diazomethanlösung, der Methylester der Oxido-dioxysäure $C_{21}H_{34}O_5$ (Smp. 183°) von *Wienhaus* isoliert werden. Die leichter lösliche, isomere Dioxy-säure vom Smp. 194—196° war wegen der angewandten kleinen Mengen Ausgangsmaterial nicht gewinnbar. Um zu prüfen, ob sich dieser Methylester nicht vielleicht von unserem früher beschriebenen Produkt $C_{20}H_{32}O_5$ der Oxydation von Lävopimarsäure mit Kaliumpermanganat, das bei ungefähr 200° schmilzt, ableitet, wurde ein solches Präparat in den Methylester umgewandelt. Derselbe schmolz bei 174—176° und zeigte mit dem *Wienhaus*'schen Produkt eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung.

Es war somit sichergestellt, dass bei der Oxydation der Lävopimarsäure mit Kaliumpermanganat neben zwei isomeren Dioxysäuren auch zwei isomere „Oxido-dioxysäuren" entstehen: die von uns seinerzeit isolierte, vom Smp. 200°, und die nach *Wienhaus* erst als Methylester in Form eines krystallisierten Präparates erhältliche. Das U.V.-Absorptionsspektrum des *Wienhaus*'schen Esters zeigt kein einer Ketogruppe entsprechendes Maximum (Fig. B, Kurve 3), was die Annahme über die oxydische Natur des fünften Sauerstoffatoms unterstützt[2]).

Wir untersuchten auch die Einwirkung von Phtalmonopersäure auf Lävo-pimarsäure und Dihydro-lävo-pimarsäure. Im Fall der Lävo-pimarsäure konnte man den Verbrauch von zwei Atomen Sauerstoff feststellen; das Reaktionsprodukt zersetzte sich rasch und war daher nicht in reiner Form isolierbar. Dagegen liess sich bei der Dihydro-lävo-pimarsäure nach Verbrauch von 1 Sauerstoffatom eine Verbindung $C_{20}H_{32}O_3$ (Smp. 133—135°) fassen, die mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung gab und somit wohl das Oxyd der Dihydro-lävo-pimarsäure vorstellte.

Experimenteller Teil[3]).

Veresterung der Dioxy-lävo-pimarsäure vom Smp. 194—196°[4]).

50 mg Dioxysäure werden in 3 cm³ Äther suspendiert und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan in geringem Überschuss

[1]) Auch eine „ursprüngliche Kiefernharzsäure" mit $[\alpha]_D$ – 140° lieferte uns den *Wienhaus*'schen Dioxy-oxido-ester.

[2]) Die *Wienhaus*'sche Formulierung mit einem Oxidofünfring ist keineswegs bewiesen. Es wäre nach unserer Erfahrung (vgl. z. B. *Ruzicka* und *Sternbach*, Helv. **23**, 341 (1940)) eher ein Äthylenoxydring anzunehmen

[3]) Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert. [4]) vgl. Helv. **21**, 583 (1938).

1 Tag stehen gelassen. Nach dem Einengen der Lösung auf die Hälfte wird 1 cm³ Benzol zugesetzt und die Benzol-Äther-Lösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Daraufhin wird das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet und der Rest in wenig Äther gelöst. Durch Zusatz von wenig Petroläther zur siedenden Ätherlösung lassen sich lange, feine Nadeln ausfällen, die nach weiterem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 138,5—140° schmelzen.

3,969; 3,770 mg Subst. gaben 10,43; 9,958 mg CO_2 und 3,46; 3,332 mg H_2O

$C_{21}H_{34}O_4$ Ber. C 71,96 H 9,78%

Gef. „ 71,71; 72,08 „ 9,75; 9,89%

$[\alpha]_D = -35{,}3°$ (in 1,33-proz. alkohol. Lösung)

Oxydation der Lävo-pimarsäure mit Kaliumpermanganat[1]).

5 g reine Säure, $[\alpha]_D = -250°$, werden in 100 cm³ Kalilauge (enthaltend 1,5 g KOH) gelöst und unter Luftausschluss (Durchleiten von Stickstoff), Rühren und Eiskühlung mit einer 1-proz. Lösung von 3,5 g Kaliumpermanganat innert 6 Stunden versetzt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen des Braunsteins werden die vereinigten Filtrate unter Einleiten von Kohlendioxyd am Wasserbad auf etwa 50 cm³ eingeengt. Man erhält so 170 mg Kohlensäure-Fällung, die nach Umkrystallisieren aus Aceton bei 200—204° schmilzt. Das gleiche Produkt erhält man aus der Essigsäure-Fällung (4,7 g), wenn man die letztere in 40 cm³ Aceton heiss löst. Es fallen 400 mg Krystalle aus vom Smp. 186—191°, die nach Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol bei 200—202° schmelzen. Aus der Mutterlauge lassen sich noch 130 mg vom gleichen Körper gewinnen (seidenglänzende Nadeln).

3,650 mg Subst. gaben 9,565 mg CO_2 und 3,085 mg H_2O

$C_{20}H_{32}O_4$ Ber. C 71,39 H 9,59%

Gef. „ 71,50 „ 9,46%

Der mit ätherischer Diazomethan-Lösung hergestellte Methylester dieser Dioxysäure ist amorph.

Die Mutterlauge der Dioxy-säure wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das nicht krystallisierende Produkt mit ätherischer Diazomethanlösung im Überschuss versetzt. Beim Einengen der Ätherlösung fallen weisse, lange Nadeln des Esters des Oxydationsproduktes aus (500 mg, Smp. 176°). Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Hexan steigt der Smp. auf 183°. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Produkt sofort eine himbeerrote Färbung. Zur Analyse wird im Hochvakuum sublimiert.

3,352 mg Subst. gaben 8,453 mg CO_2 und 2,819 mg H_2O

$C_{21}H_{34}O_5$ Ber. C 68,82 H 9,35%

Gef. „ 68,81 „ 9,42%

$[\alpha]_D = +13{,}5°$ (in 4,8-proz. methanolischer Lösung)

[1]) Vgl. den ausführlicher beschriebenen Arbeitsgang in Helv. **21**, 588—9 (1938).

Es liegt der Oxido-dioxy-lävo-pimarsäure-methylester von *Wienhaus*[1]) vor.

Methylester der isomeren $C_{20}H_{32}O_5$ aus Lävo-pimarsäure.

Ein von früher[2]) stammendes Präparat, das bei ungefähr 200° schmolz, wurde in Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung verestert. Nach der Aufarbeitung wurde einigemal aus Äther-Hexan umkrystallisiert. Die erhaltenen Nadeln schmolzen bei 174—176°. In konz. Schwefelsäure löst sich das Produkt zunächst farblos; nach einiger Zeit tritt eine schwache Rosafärbung ein.

3,660 mg Subst. gaben 9,227 mg CO_2 und 3,053 mg H_2O

$C_{21}H_{34}O_5$ Ber. C 68,82 H 9,35%
Gef. „ 68,80 „ 9,33%

Der Mischschmelzpunkt mit dem nach *Wienhaus* und *Sandermann* bereiteten isomeren Präparat vom Smp. 185° liegt bei ungefähr 165°.

Anlagerung von p-Benzochinon an Lävo-pimarsäure.

1,2 g reine Lävo-pimarsäure, $[\alpha]_D = -270°$, werden in 20 cm³ Benzol gelöst und mit 0,5 g Chinon versetzt. Die Lösung färbt sich zunächst dunkel orange, die Intensität der Farbe nimmt aber mit der Zeit ab, um ins rein Gelbe überzugehen. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Benzol im Vakuum entfernt und die zurückbleibende gelbe Masse aus Aceton-Petroläther krystallisiert. Man erhält auf diese Art insgesamt 1,5 g gelbe Prismen vom Smp. 188—190°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren lag der Smp. bei 192° (beim Einführen des Röhrchens in einen auf 170° vorgewärmten Block). Beim Steigern der Temperatur über 192° tritt kein Erstarren der Schmelze ein.

3,632; 3,758 mg Subst. gaben 10,145; 10,491 mg CO_2 und 2,711; 2,818 mg H_2O

$C_{26}H_{34}O_4$ Ber. C 76,06 H 8,35%
Gef. „ 76,23; 76,18 „ 8,35; 8,39%

Katalytische Hydrierung des Chinonadduktes in Essigester.

1,2 g Addukt werden in 50 cm³ Essigester und 4 cm³ Eisessig gelöst und unter Zusatz von 300 mg Platinoxyd bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. In etwa 20 Stunden werden genau 2 Mol Wasserstoff aufgenommen und das Reduktionsprodukt fällt dabei aus der Lösung teilweise aus. Nach Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum bleibt eine fast völlig weisse Masse zurück. Diese lässt sich aus Aceton-Petroläther umkrystallisieren, wobei man 900 mg farblose Nädelchen vom Smp. 245—250° erhält. Nach

[1]) B. **71**, 1094 (1938). [2]) Helv. **21**, 583 (1938).

mehrmaligem Umkrystallisieren erhöht sich der Smp. auf 260—264° (nach vorangehendem Sintern). Die Substanz gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung; beim Stehen am Licht färben sich die Krystalle schwach rosa.

3,792 mg Subst. gaben 10,475 mg CO_2 und 3,129 mg H_2O
$C_{26}H_{38}O_4$ Ber. C 75,30 H 9,23%
Gef. „ 75,39 „ 9,24%

Acetat. 50 mg Substanz werden in 1 cm³ Acetanhydrid und 1 cm³ Pyridin gelöst und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Feine Nadeln vom Smp. 209—213°.

3,634 mg Subst. gaben 9,786 mg CO_2 und 2,843 mg H_2O
$C_{28}H_{40}O_5$ Ber. C 73,65 H 8,83%
Gef. „ 73,49 „ 8,75%

Katalytische Hydrierung der Verbindung $C_{26}H_{38}O_4$ in Eisessig.

750 mg dieser Verbindung werden in 40 cm³ Eisessig gelöst und nach Zusatz von 200 mg Platinoxyd mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. In etwa 30 Stunden wird 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Nach Wegdampfen des Eisessigs im Vakuum lässt sich das Hydrierungsprodukt aus Alkohol-Wasser umkrystallisieren. Nadeln vom Smp. 202—205°. Mit Tetranitromethan gibt die Substanz keine Gelbfärbung. Die Krystalle verfärben sich nicht beim Aufbewahren im Licht.

3,716 mg Subst. gaben 10,214 mg CO_2 und 3,230 mg H_2O
$C_{26}H_{40}O_4$ Ber. C 74,96 H 9,68%
Gef. „ 75,01 „ 9,73%

Dehydrierung. 750 mg der Verbindung $C_{26}H_{40}O_4$ werden mit 2 g Selen gemischt und im Bombenrohr 20 Stunden lang auf 350° erhitzt. Durch Extraktion mit Äther gewinnt man aus der Reaktionsmasse 400 mg braunes Öl, das ohne weitere Reinigung mit 400 mg Trinitro-benzol in Alkohol versetzt wird. Man erhält so ein rohes Trinitro-benzolat, das ohne weitere Krystallisation nach Entfernen des Alkohols in Petroläther (Sdp. 40—70°) gelöst und durch eine Säule aus 40 g Aluminiumoxyd filtriert wird. Nach dem Verdampfen des Petroläthers bleiben 240 mg eines schwach gelb gefärbten Kohlenwasserstoffs zurück, der rasch krystallisiert. Es wird daraus abermals das Trinitro-benzolat bereitet. Dieses schmilzt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 140°. Die Mischprobe mit reinem Reten-trinitro-benzolat gibt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dihydro-lävo-pimarsäure-oxyd.

470 mg Dihydro-lävo-pimarsäure vom Smp. 132—134°[1]) werden in 10 cm³ Chloroform gelöst und mit 4 cm³ einer ca. 0,8-n. ätherischen

[1]) Helv. **20**, 1548 (1937).

Phtalmonopersäure-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Vergleich mit einer Blindprobe zeigt, dass 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird. Die in Äther-Chloroform sehr schwer lösliche Phtalsäure wird abfiltriert und die Lösung nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen eingedampft. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt krystallisiert auf Zusatz von Pentan und schmilzt dann bei 133—135° (200 mg). Eine weitere Umkrystallisation aus Äther-Pentan ändert den Schmelzpunkt der rosettenförmigen Krystalle nicht.

3,824 mg Subst. gaben 10,51 mg CO_2 und 3,47 m H_2O

$C_{20}H_{32}O_3$ Ber. C 74,95 H 10,07%
Gef. „ 75,00 „ 10,15%

$[\alpha]_D = -16{,}5°$ (in 1,8-proz. alkohol. Lösung)

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt.

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

---

161. Veilchenriechstoffe.

(11. Mitteilung [1]).

Physikalische Konstanten und krystallisierte Derivate des Irons vor und nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure

von **L. Ruzicka, C. F. Seidel** und **G. Firmenich** [2]).

(1. XI. 41.)

Vor mehreren Jahren hatten wir mitgeteilt [3]), dass dem Iron die Bruttoformel $C_{14}H_{20}O$ zukommt. Auf Grund zahlreicher Abbauresultate, die grösstenteils noch nicht veröffentlicht sind, zogen wir anfangs die Konstitutionsformel I in Betracht [4]), die wir später in die Formel II modifizierten [5]), die als die einzige sowohl den Abbauresultaten wie auch den physikalischen Eigenschaften gerecht wird. Von den Abbauprodukten seien nur die bei der Ozonisation des Irons erhaltene Trimethyl-pimelinsäure [3]) (III) und die bei der Ozoni-

[1]) 10. Mitt. J. pr. [2] **158**, 125 (1941); 9. Mitt. Helv. **23**, 959 (1940).

[2]) Diss. Zürich, E. T. H. 1940.

[3]) *Ruzicka, Seidel* und *Schinz*, Helv. **16**, 1143 (1933).

[4]) Zuerst mitgeteilt in *Karrer*'s Lehrbuch der Organischen Chemie, Leipzig, 3. Aufl. 1933, S. 684, auf Grund einer Privatmitteilung unsererseits.

[5]) *Ruzicka, Seidel* und *Schinz*, Helv. **23**, 935 (1940).