

Der Anteil B des Kondensationsproduktes aus Octatrienal und Diacetyl, der sich in Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löst, stellt das rohe Di-[ω -methyl-octatetraenyl]-diketon (I) dar. Es wurde nach nochmaligem Auskochen mit Alkohol aus viel heissem Benzol wiederholt umkrystallisiert. Smp. oberhalb 300° unter Zersetzung. Die Verbindung bildet gelbrote feine Krystalle, die sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer lösen.

$C_{20}H_{22}O_2$ Ber. C 81,63 H 7,48%
Gef. „ 81,22 „ 7,56%

Kondensation der beiden Diketone I und II mit o-Phenylendiamin.

200 mg Di-[ω -methyl-octatetraenyl]-diketon wurden in 150 cm³ heissem Benzol gelöst; dazu gab man 180 mg o-Phenylendiamin-hydrochlorid und 320 mg wasserfreies Natriumacetat, beide in je 50 cm³ absolutem Alkohol gelöst, und erhitzte die Mischung während einer Stunde im Stickstoffstrom. Dann engten wir sie auf ein kleines Volumen ein und setzten Wasser hinzu. Dabei schied sich das entstandene Chinoxalinderivat III (2,3-Di-[β -methyl-octatetraenyl]-chinoxalin) in gelben Flocken aus. Die Verbindung wurde nach dem Trocknen aus wenig kochendem Alkohol umkrystallisiert, ein anderer Teil aus Benzol. Smp. 142° (unkorr.). Ausbeute 260 mg.

$C_{26}H_{26}N_2$ Ber. C 85,20 H 7,15 N 7,65%
Gef. „ 85,57 „ 7,12 „ 7,79%

Zur Herstellung des Chinoxalinderivates IV (2-Methyl-3-[β -methyl-octatetraenyl]-chinoxalins) sind wir wie im vorgeschriebenen Beispiel verfahren. Die Kondensation wurde mit 150 mg Diketon II, 142 mg o-Phenylendiamin-hydrochlorid und 328 mg wasserfreiem Natriumacetat in alkoholischer Lösung ausgeführt. Das gebildete Chinoxalinderivat IV haben wir aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Smp. 154—157° unter Zersetzung (unkorr.).

$C_{18}H_{18}N_2$ Ber. N 10,68 Gef. N 10,73%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

153. Über wasserlösliche Inhaltsstoffe von *Papaver somniferum* L.

II. Mitteilung

von H. Schmid.

(25. VIII. 45.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir über eine Untersuchung der wasserlöslichen, nicht basischen Inhaltsstoffe der Mohnart *Papaver somniferum* L. berichtet und dabei neben zahlreichen anderen Verbindungen zwei in der Natur bisher noch nicht angetroffene Stoffe, als „J“ und „Fx“ bezeichnet, isolieren können. Ihre Konstitution war noch unbekannt. Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich nun mit der näheren chemischen Untersuchung dieser beiden Verbindungen.

Die Darstellung der Substanz „J“, die zuerst behandelt werden soll, aus dem neutralen Ätherextrakt des Eluates I (Säurefraktion

¹⁾ H. Schmid und P. Karrer, Helv. 28, 722 (1945).

P II) ist bereits in der ersten Mitteilung beschrieben. Dieselbe Verbindung lässt sich auch aus der entsprechenden, ähnlich zusammengesetzten Fraktion des Eluates II (Säureextrakt III) gewinnen. Der Aufarbeitungsgang ist im experimentellen Teil näher beschrieben. Die Substanz „J“ wird dabei als Methylester erhalten, der, im Kugelhörnchen bei einem Druck von 0,02 mm destilliert, den Sdp. 175—180° besitzt. Die der Substanz „J“ zugrunde liegende freie Säure ist im Hochvakuum nicht mehr destillierbar. Der Ester stellt ein viskoses, leicht gelb gefärbtes Öl dar und ist optisch aktiv ($[\alpha]_D^{22} = -2,11^\circ$ in Methanol). Obwohl es uns nicht gelungen ist, die Verbindung „J“ selbst oder ihren p-Nitrobenzoesäure-ester in krystallisierter Form abzuscheiden, besteht an ihrer strukturellen Einheitlichkeit kein Zweifel. Für diese Annahme spricht einmal die Tatsache, dass die zwei unabhängig voneinander gewonnenen Präparate in jeder Hinsicht (Siedepunkt, Analysen, usw.) miteinander übereinstimmen. Auch bei den verschiedenen Reaktionen wie Verseifung, Veresterung, oxydativer Abbau usw. hat sich die Substanz „J“ stets wie ein einheitlicher Körper verhalten. Ihre geringe Neigung zur Bildung krystallisierter Derivate dürfte vielmehr darauf beruhen, dass sie zwar in struktureller, nicht aber in sterischer Hinsicht einheitlich ist. Wir werden darauf später noch zurückkommen.

Auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung kommt der Substanz „J“ die Bruttoformel $C_{26}H_{36}O_5$ oder $C_{20}H_{34}O_5$ zu. Die letztere liess sich durch den weiteren Abbau der Verbindung ausschliessen. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig wird rasch das zwei Doppelbindungen entsprechende Volumen Wasserstoff aufgenommen. Die Verbindung enthält ferner zwei Methoxylgruppen. Mindestens eine davon muss in Form einer Carbo-methoxygruppe vorliegen, denn die Verbindung konnte ja aus den zwei Säurefraktionen erst nach der Methylierung mittels Methanol und Schwefelsäure isoliert werden. Für die zweite Methoxylgruppe war schon aus dem Verhalten der Substanz bei der Isolierung eine ätherische Verknüpfung anzunehmen. Die Fraktionen, aus denen die Verbindung gewonnen wird, enthalten nämlich bis auf eine Ausnahme ausschliesslich Monocarbonsäuren. In Übereinstimmung mit dieser Annahme wird bei der Einwirkung von Alkali auf Substanz „J“ nur ein Äquivalent Lauge verbraucht. Die verschiedenartige Bindung der beiden Methoxylgruppen wird durch den folgenden Versuch bestätigt: Die Substanz „J“ wird hydriert und anschliessend alkalisch verseift. Man erhält eine ölige Tetrahydro-carbonsäure mit dem der Formel $C_{17}H_{34}O_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ COOH \end{array} \right.$ (I) entsprechenden Methoxylgehalt. Diese Tetrahydro-carbonsäure lässt sich mit Diazomethan methylieren und liefert dann den bei 170° im Hochvakuum übergehenden Tetrahydro-methylester $C_{17}H_{34}O_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ COOCH_3 \end{array} \right.$ (II).

Durch diese Ergebnisse sind drei der fünf Sauerstoffatome in ihrer Funktion festgelegt. Die beiden anderen können nicht in Form von Carbonylgruppen vorliegen, da durch Einwirkung von Hydroxylaminacetat auf die Substanz „J“ keine Reaktion erfolgte. Sie liegen als Hydroxylgruppen vor. Die Bestimmung nach *Zerewitinoff* lieferte Werte, die etwa 1,5 aktiven Wasserstoffatomen entsprechen. Auch die Analyse des allerdings nicht völlig rein erhaltenen Di-p-nitrobenzoesäure-esters sprach für das Vorliegen von zwei Hydroxylgruppen. Ihren sicheren Nachweis erbrachte schliesslich die Glykoltitration der Tetrahydro-carbonsäure (I) mit Bleitetra-acetat, bei der 0,93 Mol dieses Reagens verbraucht wurden. Damit ist zugleich bewiesen, dass die beiden Hydroxylgruppen benachbart liegen müssen.

Entscheidend für die Aufklärung der Konstitution der Substanz „J“ war schliesslich ihr oxydativer Abbau.

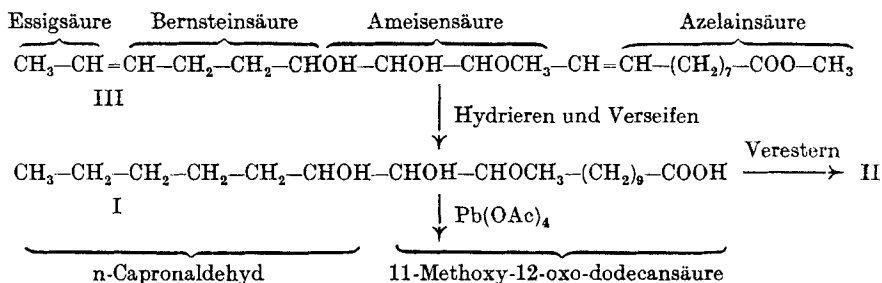
Bei der Einwirkung eines Überschusses von Ozon auf die Lösung der Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff, gefolgt von der oxydativen Aufspaltung des Ozonids mit Wasserstoffperoxyd und anschliessender alkalischer Verseifung entstand als schwer flüchtige Säure in 49-proz. Ausbeute Azelainsäure neben wenig Bernsteinsäure. Die mit Wasserdampf leicht flüchtigen sauren Abbauprodukte erwiesen sich als Ameisensäure (als S-Benzyl-thiuroniumsalz identifiziert) und als Essigsäure (als Anilid isoliert).

Ein fünftes Spaltstück, nämlich der n-Capronaldehyd, liess sich isolieren, als die Tetrahydro-carbonsäure (I) mit Bleitetra-acetat oxydiert und das Oxydationsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Der n-Capronaldehyd ging dabei mit dem Wasserdampf über und liess sich als Dimedonderivat fassen. Im Destillationsrückstand befand sich das zweite, schwer flüchtige Spaltstück, das noch die ätherartig gebundene Methoxylgruppe enthalten musste. Es zeigte sich indessen, dass ein Teil der Methoxylgruppe bei der Destillation des stark essigsauren Oxydationsgemisches mit Wasserdampf aus Gründen, auf die wir noch zu sprechen kommen werden, bereits eliminiert worden war.

Die erhaltenen Resultate erlauben nunmehr eine Aussage über die Konstitution der Substanz „J“.

In der Verbindung liegt der Methylester einer geradkettigen C₁₈-Carbonsäure vor. Sämtliche Kohlenstoffatome, mit Ausnahme des die Methoxylgruppe tragenden, sind durch die aufgefundenen Abbauprodukte, nämlich n-Capronaldehyd bzw. Essigsäure und Bernsteinsäure einerseits und durch die Azelainsäure andererseits erfasst. Die Substanz „J“ muss ein Abkömmling der Octadecadien-(9,16)-säure sein, was aus dem reichlichen Auftreten der Azelainsäure und der Essigsäure folgt. Die Stellung der zueinander 1,2-ständigen Hydroxylgruppen legt der bei der *Criegee*-Spaltung isolierte n-Capronaldehyd

an den C-Atomen 12 und 13 fest. Die Lage der beiden Hydroxylgruppen wird durch die aufgefundene Bernsteinsäure bestätigt, deren Bildung aus den Kohlenstoffatomen 13—16 bei der Ozonisation und anschließender Oxydation mit Wasserstoffperoxyd leicht verständlich ist. Für die Methoxylgruppe bleibt daher einzig noch das C-Atom 11 der Octadecadien-(9,16)-säure übrig. Auf Grund der vorstehenden Erörterungen kann daher der Substanz „J“ nur mehr die Formel III des 11-Methoxy-12,13-dioxy-octadecadien-(9,16)-methylesters zukommen.



Die neben der Essigsäure noch aufgefundene Ameisensäure entsteht in erklärlicher Weise aus dem die Hydroxylgruppen tragenden Mittelstück der Verbindung III.

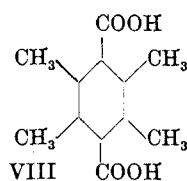
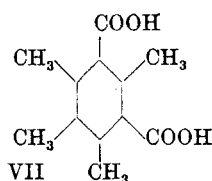
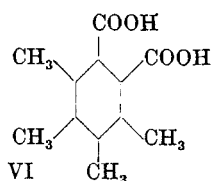
Die gegenüber Alkali stabile Methoxylgruppe am Kohlenstoffatom 11 steht in Allylstellung zu der 9-ständigen Doppelbindung. Eine derartige Äthergruppe ist gegenüber sauren Agenzien nur wenig widerstandsfähig. So wird z. B. der Äthyläther des Allylalkohols schon beim Kochen mit 2-proz. wässriger Schwefelsäure gespalten¹⁾. Durch einen Versuch haben wir festgestellt, dass dies auch bei der Verbindung „J“ der Fall ist: die ätherartig gebundene Methoxylgruppe wird schon beim Kochen mit einem verdünnten wässrigen Essigsäure-Salzsäuregemisch zum grössten Teil eliminiert.

Diese Stellung der Methoxylgruppe bringt es mit sich, dass bei der *Criegee*-Spaltung der Säure I das zu erwartende schwerflüchtige Spaltstück, nämlich die 11-Methoxy-12-oxo-dodecansäure, nach dem Abdestillieren des n-Capronaldehyds bereits im Gemisch mit der methoxylfreien Form vorliegt. Die Methoxylgruppe ist in diesem Fall durch die benachbarte Aldehydgruppe noch stärker aktiviert.

Der 11-Methoxy-12,13-dioxy-octadecadien-(9,16)-säure-methylester (III) besitzt ausser den zwei Doppelbindungen 3 asymmetrische Kohlenstoffatome, so dass zahlreiche Isomere möglich sind. Man muss erwarten, dass sich diese Stereoisomeren, besonders in ihrem Siedepunkt, nur wenig voneinander unterscheiden. Die Auftrennung eines eventuellen Gemisches dürfte daher, besonders wenn nur wenig Sub-

¹⁾ *Eltekoff*, B. 10, 1903 (1877).

Die bisher unbekannte Verbindung „Fx“ ist eine Säure, schmilzt unter Zersetzung bei 269—270° und ist im Hochvakuum bei 200—220° sublimierbar. Sie besitzt die Bruttoformel $C_{12}H_{14}O_4$. Die vier Sauerstoffatome liegen in Form zweier Carboxylgruppen vor; mit methanolischer Salzsäure entsteht der im Hochvakuum bei 140—145° destillierbare Dimethylester $C_{10}H_{12} \cdot (COOCH_3)_2$ vom Smp. 99—100°. Wird die freie Säure mit überschüssigem Kalk erhitzt, so bildet sich ein nach Rohpetroleum riechender Kohlenwasserstoff vom ungefähren Sdp. 200° unter Normaldruck. Unter Berücksichtigung der Bruttoformel $C_{12}H_{14}O_4$ beweisen diese Angaben, dass es sich bei der Verbindung „Fx“ um ein Derivat einer Phtalsäure handeln muss. (Eine substituierte Phenyllessigsäure oder ein Homologes derselben kann nicht vorliegen, da diese bei der Destillation mit Kalk Ketone liefern müssten.) Der hohe Schmelzpunkt der Verbindung schliesst wiederum Phtalsäuren mit langer Seitenkette aus, so dass in erster Linie die drei isomeren Tetramethyl-phthalsäuren (VI, VII und VIII) als mögliche Konstitutionsformeln zur Diskussion stehen.



Von diesen ist bisher einzig die Prehnilol-dicarbonsäure VI bekannt¹⁾. Man gewinnt sie durch Oxydation von Hexamethylbenzol. Sie schmilzt bei 249°, ist also mit unserer Verbindung nicht identisch. Auch um die Duroidicarbonsäure VIII kann es sich sehr wahrscheinlich nicht handeln, weil der bei der Kalkdestillation aus „Fx“ erhaltene Kohlenwasserstoff sich trotz Einimpfens von Durol (Smp. 79—80°) nicht zur Krystallisation bringen liess. Der der Dicarbonsäure VII zugrunde liegende Kohlenwasserstoff, das Isodurolo, ist als Öl beschrieben.

Es ist bemerkenswert, dass sich die Säure „Fx“ einmal aus dem Eluat I' und das andere Mal aus dem Ätherextrakt P isolieren liess. Die letzte Fraktion enthält aber ausser Neutralstoffen und Phenolen nur Monocarbonsäuren, während sich die im Papaver somniferum enthaltenen Dicarbonsäuren ausschliesslich im Eluat I befinden. Daraus folgt, dass es sich bei der Verbindung „Fx“ um eine schwache Dicarbonsäure handeln muss (die gewöhnliche Phtalsäure z. B. findet man ausschliesslich im Eluat I'). Die Formel VII der Isodurolo-carbonsäure, die wir arbeitshypothetisch als Konstitutionsformel für die Substanz „Fx“ aufstellen, lässt eine solche Aciditätsverminderung

¹⁾ Jacobsen, B. 22, 1216 (1889).

infolge sterischer Hinderung durch die orthoständigen Methylgruppen erwarten.

Die endgültige Lösung dieses Problems muss aber, wie schon erwähnt, auf synthetischem Weg erfolgen.

Experimenteller Teil.

I. Teil.

Die Isolierung der Substanz „J“ aus einem wässrigen Extrakt des Strohs von *Papaver somniferum* L. haben wir schon früher beschrieben. Die genannte Verbindung liess sich dabei aus der „Säurefraktion P II“ des Eluates I in Form des öligen Methylesters gewinnen. Sie stellt ein viskoses, leicht gelb gefärbtes Öl dar, siedet, im Kugelhörchen destilliert, bei 180—190° und 0,3 mm und gab die folgenden Analysenwerte:

Gef. C 67,30 H 9,73 OCH₃ 16,92%. Mol.-Gewicht (in Campher): 356.

Die gleiche Substanz lässt sich aus dem Säureextrakt III des Eluates II herstellen: Durch Behandeln mit Methanol und Schwefelsäure wird diese Fraktion zunächst in einen Neutralteil S III und einen Phenolteil S III zerlegt. Die Verbindung „J“ kann aus dem ersteren durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum isoliert werden:

Fraktion I bis 150° (Badtemperatur) und 0,02 mm Druck
Fraktion II 160—185° („ „ „ 0,02 „ „
etwas Rückstand

Die Fraktion II haben wir erneut bei 0,02 mm Druck im Kugelhörchen sorgfältig fraktioniert und als Hauptmenge die bei 170—180° (Badtemperatur) übergehenden Anteile aufgefangen. Nach nochmaliger Destillation erhielten wir schliesslich bei 175° ein viskoses Öl, das in allen seinen Eigenschaften mit demjenigen des Eluates I übereinstimmte. (2,1 g).

Gef. C 67,25 H 9,93 OCH₃ 16,89%. Mol.-Gew. (in Campher): 350.

Beide Präparate sind optisch aktiv:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-0,13 \times 100}{1 \cdot 0,8054 \times 7,653} = -2,11^\circ$$

in Methanol. Für die weitere Untersuchung standen uns insgesamt 4,1 g der Substanz „J“ zur Verfügung.

Die Substanz „J“ besitzt auf Grund der mitgeteilten Analysendaten die Bruttoformel C₂₀H₃₆O₅.

C₂₀H₃₆O₅ (356,29) Ber. C 67,36 H 10,18 OCH₃ 17,42%

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung lieferte 0,415% aktiven Wasserstoff; auf Grund der angegebenen Bruttoformel berechnen sich für 1 aktives H-Atom 0,283%, für 2 aktive H-Atome 0,566%.

Die Verbindung „J“ enthält zwei Doppelbindungen. 10,082 mg Substanz nahmen in Eisessig mit Platin als Katalysator in etwa 15 Minuten 1,43 cm³ H₂ auf (16,5°, 712 mm). Für die Absättigung von zwei Doppelbindungen errechnet sich ein Wasserstoffverbrauch von 1,44 cm³.

Die Verbindung enthält eine Carbomethoxygruppe: 109,8 mg wurden in 8 cm³ absolutem Alkohol gelöst, mit 10,0 cm³ 0,1-n. wässriger Natronlauge versetzt und in einem verschlossenen Gefäss unter Lichtausschluss 24 Stunden bei 30° stehen gelassen. Nach der angegebenen Zeit waren von der Substanz 3,13 cm³ 0,1-n. Natronlauge verbraucht worden, was durch potentiometrische Titration festgestellt wurde. Für die Anwesenheit einer Carbomethoxygruppe berechnet sich ein Laugeverbrauch von 3,08 cm³.

Die Substanz „J“ enthält keine mit Hydroxylamin nachweisbare Carbonylgruppe.

Versuche, die Substanz „J“ in ein krystallisiertes Derivat überzuführen, schlugen fehl. So konnte das p-Nitrobenzoylderivat nur als Öl erhalten werden. Beim Versuch, dieses durch Chromatographie an Aluminiumoxyd zu reinigen, trat eine teilweise Zersetzung ein. Die Analyse eines derartigen Produktes lässt aber den Schluss zu, dass pro Molekel Ausgangssubstanz zwei p-Nitrobenzoylreste aufgenommen worden sein müssen.

$C_{37}H_{42}O_{11}N_2$ (654,4) Ber. N 4,28 OCH_3 9,48%
Gef. „ 4,56 „ 8,91%

Die bisher ausgeführten Befunde werden noch durch den folgenden Versuch ergänzt: 0,231 g Substanz „J“ wurden in 6 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit 30 mg Platin-oxyd als Katalysator hydriert. Nach der Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand (verbrauchtes Volumen: 30 cm³; ber. Volumen 32 cm³).

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators liess man die klare Lösung 2 Tage mit 60 cm³ 2-n. Natronlauge stehen. Nach zweistündigem Erwärmen auf 60° hat man den Alkohol im Vakuum entfernt und die alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Dieser Ätherauszug enthielt keinen Rückstand. Man säuerte hierauf mit Salzsäure an und ätherte aus. Das nach der üblichen Aufarbeitung in fast quantitativer Ausbeute anfallende Öl wurde nach dem Trocknen (60°, 0,02 mm Phosphorpentoxyd) direkt der Methoxylbestimmung unterworfen.

$C_{19}H_{38}O_5$ (346,50) Ber. OCH_3 8,95 Gef. OCH_3 8,53%

Die freie Säure ist, gleich wie die ungesättigte Verbindung, im Hochvakuum nicht destillierbar.

Zur Wiedergewinnung des Methylesters liessen wir die hydrierte Säure mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung längere Zeit stehen. Nach dem Filtrieren wurde eingedampft und das erhaltene, farblose Öl im Hochvakuum destilliert, wobei es unter einem Druck von 0,01 mm im Kugelmännchen bei 165–170° (Luftbadtemperatur) überging.

$C_{20}H_{40}O_5$ (360,22) Ber. C 66,92 H 11,19 OCH_3 17,24%
Gef. „ 66,99 „ 10,89 „ 18,24%

Bemerkenswert ist die relativ geringe Säure-Beständigkeit der zweiten, ätherartig gebundenen Methoxylgruppe in der Substanz „J“. Darüber orientiert der folgende Versuch. 100 mg Substanz wurden mit einem Gemisch von 3 cm³ Eisessig, 2 cm³ Wasser und 2 cm³ konz. Salzsäure 2,5 Stunden zum gelinden Sieden erwärmt. Dabei trat Dunkel-färbung auf. Nachher wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und zur eventuellen Verseifung der Carbomethoxygruppe zwei Tage mit 7 cm³ 2-n. Natron-lauge im Dunkeln stehen gelassen. Nach dem Ansäuern haben wir in der gewohnten Weise aufgearbeitet und vom so erhaltenen, etwas dunkel gefärbten Öl nach dem Trocknen den Methoxylgehalt bestimmt.

Gef. OCH_3 2,75% statt Ber. OCH_3 9,07%

Abbau der Substanz „J“ mit Ozon.

0,912 g gelöst in 6 cm³ absolutem Tetrachlorkohlenstoff wurden bei – 5° mit 24 Liter eines Ozon-Sauerstoffgemisches behandelt, das pro Liter 0,038 g Ozon enthielt. Nach beendeter Durchleiten haben wir das Lösungsmittel im Vakuum bei 30° unter Feuchtig-keitsausschluss verdampft und anschliessend das Ozonid mit 20 cm³ Wasser und 2 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf fügte man weitere 2 cm³ Wasserstoffperoxyd hinzu und erwärmte 1 Stunde unter Rückfluss zum Sieden. Dann wurde eine Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 5 cm³ Wasser zugegeben und nach 24-stündigem Stehen 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurden durch einen absteigenden Liebig-Kühler etwa 20 cm³ der Lösung abdestilliert, die 3,35 cm³ 1-n. Kalilauge zur Neutralisation benötigten. Weitere 15 cm³ Destillat, die nach Zugabe von 20 cm³ Wasser gewonnen worden waren, verbrauchten noch 0,3 cm³ 1-n. Lauge zur Neutralisation. Der gesamte Laugeverbrauch beträgt also 3,65 cm³.

Die beiden mit Kalilauge neutralisierten Destillate wurden vereinigt, im Vakuum zur Trockene gebracht und der Rückstand dreimal mit Äther ausgekocht. Hierauf nahm man ihn in 1,5 cm³ Wasser auf, kühlte auf 0° ab und versetzte mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 0,77 g S-Benzylthiuroniumchlorid. Nach dem Stehen über Nacht bei 0° wurde das auskrystallisierte Salz abgesaugt und mit ganz wenig Eiswasser nachgewaschen. Beim Waschen mit Aceton ging ein Teil des Thiuroniumsalzes in Lösung.

Der der Menge nach geringere, acetonlösliche Teil des Salzes wurde nach dem Eindampfen im Vakuum (Badtemperatur 30°) aus Aceton-Äther und anschliessend noch zweimal aus Aceton und wenig Methanol umkrystallisiert. Smp. 144°. Im Gemisch mit dem S-Benzylthiuroniumsalz der Ameisensäure (Smp. 144°) trat keine Schmelzpunkts-erniedrigung auf.

$C_9H_{12}O_2N_2S$ (212,17) Ber. C 50,95 H 5,70 N 13,21%
Gef. „ 51,00 „ 6,07 „ 13,00%

Der nach dem Waschen mit Aceton im Filter verbleibende Teil der Thiuroniumsalze wurde dreimal aus Aceton-Methanol umgelöst. Smp. 135—136°. Der Schmelzpunkt des entsprechenden Salzes der Essigsäure liegt bei 136°. Da aber die Analyse dieser Substanz (offenbar infolge teilweiser Zersetzung beim Umkrystallisieren) keine scharfen Analysenwerte lieferte,

$C_{10}H_{14}O_2N_2S$ (226,29) Ber. C 53,07 H 6,24 N 12,39%
Gef. „ 52,47 „ 6,15 „ 13,72%

haben wir die Bestimmung der Essigsäure wie folgt wiederholt: 0,783 g Substanz „J“ wurden, wie oben geschildert, ozonisiert und weiter verarbeitet. Die festen Kaliumsalze der flüchtigen Säuren wurden in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach dem Sättigen mit Ammoniumsulfat mit wenig Äther erschöpfend extrahiert. Den Ätherauszug versetzte man mit 2 cm³ frisch destilliertem Anilin. Der Äther wurde dann vorsichtig abgedampft und der Rückstand 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen goss man in 200 cm³ 1-proz. wässrige Salzsäure und unterwarf diese Lösung einer erneuten Ätherextraktion. Dieser Ätherauszug wurde eingedampft und der ölige Rückstand bei 1 mm Druck im Kugelhörchen destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging bei 100—115° (Luftbadtemperatur) ein Öl über, das alsbald erstarrte. Es wurde aus Äther umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle zeigten nach nochmaligem Umlösen aus wenig Äther den Smp. 115—116°. Im Gemisch mit dem Anilid der Essigsäure trat keine Schmelzpunkts-erniedrigung auf.

Die aus den Mutterlaugen des Anilids gewonnenen Krystalle schmolzen unscharf bei etwa 70° und bestanden aus einem Gemisch der Anilide der Essig- und Ameisensäure.

Der von den leicht flüchtigen Bestandteilen befreite, etwa 8 cm³ betragende Rückstand der Ozonisation wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung haben wir durch ein doppeltes Faltenfilter gegossen, abgedampft und den Rückstand zweimal mit absolutem Benzol übergossen und das Lösungsmittel abdestilliert. Schliesslich liess sich der Rückstand aus Äther-Petroläther krystallisieren. Nach längerem Stehen im Eisschrank hat man die überstehende Lösung abpipettiert, die noch unreinen Krystalle mit Petroläther gewaschen und unter Zusatz von Norit aus Wasser umkrystallisiert. Nach dem Nachwaschen mit wenig Wasser erhielt man 80 mg Krystalle, die zur weiteren Reinigung bei 0,01 mm und 170° (Badtemperatur) destilliert wurden. Smp. 106°. Im Gemisch mit Azelainsäure keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

$C_9H_{16}O_4$ (188,22) Ber. C 57,43 H 8,57%
Gef. „ 57,62 „ 8,49%

Die ursprüngliche Mutterlauge hat man nach dem Eindampfen im Kugelhörchen bei 0,02 mm destilliert und dabei die folgenden Fraktionen aufgefangen:

sehr geringer, teilweise sublimierender Vorlauf, Sdp. bis 175°
Hauptmenge Öl, später erstarrend, Sdp. 180—190° (156 mg)
sehr geringer Nachlauf.

Die Hauptmenge erwies sich als bereits recht reine Azelainsäure, deren Gesamtausbeute demnach 236 mg, d. h. 49% der Theorie beträgt.

Die im Vorlauf erhaltenen Krystalle wurden durch vorsichtiges Waschen mit wenigen Tropfen kalten Äthers von anhaftendem Öl befreit und erneut im Hochvakuum sublimiert. Nach einem geringen Vorlauf sublimierten bei 130—140° etwa 4 mg farblose Krystalle, die bei 183° schmolzen und sich durch Mischschmelzpunkt als identisch mit Bernsteinsäure erwiesen.

Oxydation mit Bleitetra-acetat.

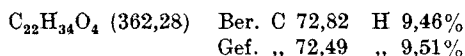
0,773 g Substanz „J“ hat man, wie vorher beschrieben, hydriert und anschliessend verseift. Man erhielt 0,6728 g freie, hydrierte Säure. Diese 0,6728 g wurden in 5,0 cm³ Eisessig gelöst und mit 30 cm³ einer Lösung von 1,6636 g reinem Bleitetra-acetat in 50 cm³ Eisessig versetzt. (Der Eisessig war durch Kochen über Chromsäure und durch anschliessende Destillation gereinigt worden.) Nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur waren 0,93 Mol Bleitetra-acetat verbraucht worden.

Hierauf versetzte man die Eisessiglösung mit 20 cm³ sauerstofffreiem Wasser und destillierte 20 cm³ davon in eine Lösung von 1,0 g Dimedon (Dimethyl-dihydroresorcin) in 200 cm³ Wasser. Zum Abstumpfen der Essigsäure fügte man festes Natriumacetat hinzu und liess dann die gegenüber Lackmus deutlich sauer reagierende Lösung 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die nach dieser Zeit abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen (0,12 g vom Smp. 95—97°). In der gleichen Weise haben wir nach der Zugabe von Wasser ein zweites Destillat erzeugt und mit einer Dimedonlösung stehen gelassen. Auch nach längerer Zeit konnte eine Fällung nicht mehr beobachtet werden.

Die erhaltenen 0,12 g des Dimedonkondensationsproduktes wurden in wenig siedendem Petroläther gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mehrmals aus Methanol-Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann bei 100—101°, wobei eine ganz geringe Trübung erst bei etwa 120° verschwand; diese liess sich trotz mehrmaligem Umlösen nicht beseitigen. Auf Grund der Analyse und des Schmelzpunktes kann es sich bei diesem Produkt nur um das Dimedonderivat des n-Valeraldehyds oder des n-Capronaldehyds handeln. Ersteres schmilzt bei 104,5°, letzteres bei 106°. Obwohl die Schmelzpunkts-Erniedrigungen der verschiedenen Dimedonderivate untereinander nur gering sind (Mischschmelzpunkt Dimedonderivat des n-Valer- und des n-Capronaldehyds: 101—102°) liess sich unser Produkt, trotz des durch eine geringe Verunreinigung etwas herabgesetzten Schmelzpunktes, mit dem Dimedonderivat des n-Capronaldehyds identifizieren.

Mischschmelzpunkt unserer Verbindung mit dem Dimedonderivat des n-Valeraldehyds: 94—96°.

Mischschmelzpunkt unserer Verbindung mit dem Dimedonderivat des n-Capronaldehyds: 101—102°.



Die von dem leicht flüchtigen Aldehyd befreite Lösung der Bleitetra-acetat-Oxydation versetzte man mit Wasser und ätherte gründlich aus. Den Ätherauszug hat man mit Wasser, mit einer Kaliumjodid enthaltenden Natriumacetatlösung, mit Thiosulfatlösung und endlich wiederum mit Wasser sorgfältig gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther abdestilliert. Das verbleibende dickflüssige Öl haben wir im Hochvakuum getrocknet; es reduziert bereits in der Kälte Tollens-Reagens und enthält 7,5% OCH₃. Es ist in 8-proz. Sodalösung vollständig löslich.

II. Teil.

Die Verbindung „Fx“ haben wir zum ersten Mal aus der Fraktion „LT“ des Eluates I unseres Mohnstrohextraktes, in allerdings nur sehr geringer Menge isoliert. Inzwischen haben wir noch 118 mg der Substanz aus dem „Ätherextrakt P“ des Eluates I gewinnen können. Dieser Ätherextrakt wurde erhalten, als die Ammoniumsalze des Eluates I im Wasser gelöst und mit Äther extrahiert worden waren. In dieser Fraktion befanden sich

Neutralstoffe, Phenole und Monocarbonsäuren, während die Fraktion „LT“ zur Hauptsache Dicarbonsäuren enthielt.

Der „Ätherextrakt P“ blieb längere Zeit in einem verschlossenen Gefäß sich selbst überlassen. Nach etwa 3 Wochen hatten sich gelbe Krystalle abgeschieden (118 mg), die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Man krystallisierte sie aus Methanol-Wasser um und reinigte sie durch eine sorgfältige Hochvakuumsublimation weiter. (200—220°, 0,01 mm Druck, Kugelmöhrchen). Der Schmelzpunkt der schwach gelbgefärbten Verbindung lag dann bei 269—270° (Zersetzung).

$C_{12}H_{14}O_4$ (222,23) Ber. C 64,85 H 6,35%
Gef. „ 64,84 „ 6,46%

Die Verbindung „Fx“ ist Stickstoff-frei und enthält keine Methoxylgruppe. Sie ist in verdünnter Lauge (ohne Farbvertiefung) sowie in verdünntem Ammoniak leicht löslich. Diese Lösungen zeigen im Licht der Quarzlampe keine Fluoreszenz.

Methylester: 26 mg Substanz wurden mit 15 cm³ 3-proz. methanolischer Salzsäure 5 Stunden gekocht, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, einmal mit absolutem Methanol verdampft und der ölige Rückstand bei einem Druck von 0,02 mm im Kugelmöhrchen destilliert.

Spuren Vorlauf: Sdp. bis 140° (Luftbadtemperatur).

Hauptmenge: Sdp. 140—145° (Luftbadtemperatur).

Kein Nachlauf.

Das bei 140—145° übergegangene Öl erstarrte nach einiger Zeit und wurde durch Umlösen aus Äther-Petroläther und nochmalige Hochvakuumdestillation gereinigt. Smp. 99—100°.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250,29) Ber. C 67,20 H 7,25 OCH_3 24,80%
Gef. „ 66,91 „ 7,34 „ 26,46%

Decarboxylierung.

37 mg „Fx“ hat man mit Calciumoxyd verrieben und über der freien Flamme erhitzt. Man erhielt ein nach Rohpetroleum riechendes farbloses Öl vom ungefähren Sdp. 200° (760 mm). Es liess sich trotz längerem Stehen im Eisschrank, auch nach dem Anpfen mit Durol, nicht zur Krystallisation bringen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

154. Über Vinylchlorid und seine Polymerisationsprodukte.

III. Zur Kenntnis der Polymerisation von Vinylchlorid in Lösung¹⁾

von H. E. Fierz-David und Hch. Zollinger.

(30. VIII. 45.)

1. Einleitung.

Die Zahl der in den letzten 15 Jahren auf dem Gebiete der Vinylhalogenidpolymerisation eingereichten Patente allein zeigt, welchen Umfang diese Industrie angenommen hat. Demgegenüber ist die Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen noch recht bescheiden. Arbeiten von *Staudinger*, *Marvel* u. a. konnten wohl einige Aufklärung

¹⁾ I und II vgl. Helv. **28**, 455, 1125 (1945).