

wird abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man grosse Prismen vom Smp. 94,5—95,5⁰ und hellgelber Farbe.

20,545 mg Subst. gaben 36,810 mg CO₂ und 4,915 mg H₂O

35,150 mg Subst. gaben 4,7 cm³ N₂ (19^o. 715 mm)

C ₈ H ₅ O ₂ N ₂ Cl	Ber. C 48,86	H 2,57	N 14,26%
	Gef. „ 48,87	„ 2,68	„ 14,71%

p, p'-Dinitro-*o, o'*-dicyan-stilben (Formel VII).

1,9 g *o*-Cyan-*p*-nitro-benzylchlorid werden in 30 cm³ heissem Alkohol gelöst und nach teilweisem Erkalten eine Lösung von 0,23 g Natrium in 20 cm³ Alkohol zugesetzt. Der entstehende Niederschlag wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen (1,7 g) und aus Nitrobenzol oder Eisessig umkrystallisiert. Feine gelbe Nadelchen vom Zersetzungspunkt etwa 270—280^o.

20,880 mg Subst. gaben 45,780 mg CO₂ und 5,690 mg H₂O

34,540 mg Subst. gaben 5,65 cm³ N₂ (16^o, 711 mm)

C ₁₆ H ₈ O ₄ N ₄	Ber. C 59,98	H 2,52	N 17,51%
	Gef. „ 59,80	„ 3,05	„ 18,07%

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Höhere Terpenverbindungen XLVIII¹⁾.

Über die Konstitution der durch Oxydation der Abietinsäure gewonnenen Tricarbonsäuren C₁₁H₁₆O₆ und C₁₂H₁₈O₆. Ein Beitrag zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts der Abietinsäure

von L. Ruzicka, M. W. Goldberg, H. W. Huyser und C. F. Seidel.

(26. III. 31.)

Bei der Oxydation der Abietinsäure²⁾ mit Kaliumpermanganat — es wurden Versuche mit einer 10 und 24 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge dieses Oxydationsmittels ausgeführt — isolierten wir³⁾ aus dem Gemische der entstandenen wasserlöslichen Oxydationsprodukte in geringer Ausbeute eine bei 218—219^o schmelzende⁴⁾ Tricarbonsäure C₁₁H₁₆O₆, die einen gleichfalls gut krystallisierenden Trimethylester vom Smp. 75^o liefert. Bei der energischen Ozonisation der Abietinsäure entstand dagegen eine Tricarbonsäure C₁₂H₁₈O₆ vom Smp. 212—213^o⁴⁾, die wohl als höhere Ho-

¹⁾ XLVII. Mitt. Helv. 14, 423 (1931).

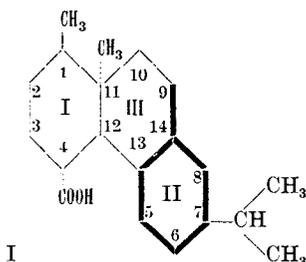
²⁾ Wir haben für unsere Untersuchung die nach Steele, Am. Soc. 44, 1333 (1922), durch Erhitzen von Kolophonium mit Eisessig hergestellte Säure angewandt.

³⁾ Helv. 8, 637 (1925).

⁴⁾ Wegen der Smp. vergl. Exp. Teil.

mologe der ersteren zu betrachten ist. Später hat *P. Levy*¹⁾ Säuren der gleichen Zusammensetzung und vom gleichen Schmelzpunkt bei der Oxydation der Abietinsäure²⁾ und der Tetraoxy-abietinsäure mit Salpetersäure erhalten. *Levy* trennte die beiden Säuren dadurch, dass er mit Kalkmilch zunächst die Säure $C_{12}H_{18}O_6$ und aus der Mutterlauge dann die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ als Bleisalz ausfällte.

Wir haben diese beiden Säuren einer eingehenden Untersuchung unterzogen, da die Kenntnis von deren Formel von ausschlaggebender Bedeutung ist für die Konstitutionsaufklärung der Abietinsäure. Wir hatten für die Abietinsäure auf Grund der Ergebnisse von Dehydrierungs- und Abbaureaktionen die teilweise hypothetische Formel I aufgestellt. Setzt man voraus, dass der Übergang der Abietinsäure in Reten (1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren) ohne Umlagerung vor sich geht, so sind die in der Formel I durch volle (nicht punktierte) Striche angegebenen Bindungen, die dem Retenskelett entsprechen, als sichergestellt zu betrachten.



Unsicher, aber doch bis zu einem gewissen Grade abgeklärt, sind folgende Einzelheiten der Konstitution der Abietinsäure, die wir in der Formel I durch besondere graphische Zeichen angedeutet haben:

1. Die Carboxylgruppe muss im Ringe I³⁾ sekundär gebunden sein. Der Ring II als Bindungsort ist ausgeschlossen infolge des Auftretens von Trimellithsäure unter den Oxydationsprodukten der Abietinsäure mit Salpetersäure⁴⁾. Ring III ist ebenfalls ausgeschlossen, da das durch Umwandlung der Carboxylgruppe der Abietinsäure in ein Methyl hergestellte Methyl-abietin⁵⁾ bei der Dehydrierung

¹⁾ B. **62**, 2497 (1929).

²⁾ *Levy* ging von einem Isomerisationsprodukt der von uns angewandten Abietinsäure aus. Da dieses Isomerisationsprodukt durch Einwirkung von Salzsäure auf Kolophonium entsteht und *Levy* mit Salpetersäure oxydiert hat, so wäre das Resultat prinzipiell das gleiche gewesen, wenn er von der nach *Steele* gewonnenen Säure ausgegangen wäre.

³⁾ Wir empfehlen, die Ringe in der gleichen Reihenfolge zu numerieren wie die einzelnen Kohlenstoffatome, die diese Ringe bilden. Wir hatten auch bisher diese Numerierung in unseren Abhandlungen eingehalten. Die Ausnahme in *Helv.* **6**, 696 (1923) ist dahin zu korrigieren.

⁴⁾ *Helv.* **8**, 635 (1925).

⁵⁾ *Helv.* **5**, 581 (1922).

ein Methyl-reten ergibt, das zu einem Methyl-retenchinon oxydierbar ist, also die Carboxylgruppe nicht an den Stellungen 9 oder 10 enthalten kann. Die Entstehung des Methyl-retens ist gleichzeitig ein Beweis für die sekundäre Bindungsart der Carboxylgruppe. Es kommen somit nur die Stellungen 2, 3 und 4 für dieselbe in Betracht.

2. Die eine Methylgruppe, die beim Dehydrieren eliminiert wird, daher also quaternär gebunden sein muss, verlegten wir an die Stellungen 11 oder 12. Ein sicherer experimenteller Anhaltspunkt dafür war nicht vorhanden. Dagegen würde ein solcher Bindungsort der Methylgruppe unserer Arbeitshypothese über die Zusammensetzung des Kohlenstoffgerüsts der Diterpene aus 4 Isopren- bzw. Isopentanresten genügen.

3. Die zwei Doppelbindungen können nur entweder im Ringe II oder höchstens noch ausgehend vom Ringglied 14 desselben zum Kohlenstoff 9 liegen¹⁾, denn die erwähnten zwei Abbauprodukte $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ können sich als Tricarbonsäuren einer solchen Bruttoformel nur aus demjenigen Ringe der Abietinsäure gebildet haben, der schon eine Carboxylgruppe enthält. Voraussetzung dabei ist natürlich, dass diese Tricarbonsäuren beim Erhitzen kein Kohlendioxyd abspalten, also keine Malonsäuregruppe aufweisen können. Eine solche Lage der Doppelbindungen macht es auch verständlich, dass beim Oxydieren der Abietinsäure mit Salpetersäure Trimellithsäure gebildet wird, wobei vollständige Dehydrierung desjenigen Ringes stattfindet, der schon zwei Doppelbindungen enthält. Ferner steht damit auch das Auftreten von Isobuttersäure bei der Ozonisation der Abietinsäure im Einklang²⁾.

Zunächst wurden die Verhältnisse der Bildung der beiden Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ einer genaueren Prüfung unterzogen. Wir konnten zeigen, dass bei der Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat unter verschiedenen Bedingungen nicht nur die Säure C_{11} , sondern auch die Säure C_{12} entsteht. Diese Bedingungen waren: Arbeiten mit einer 12 oder 24 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge Permanganat, und dann weiterer Abbau durch Salpetersäure der mit 10 Atomen Permanganatsauerstoff erhaltenen wasserunlöslichen Oxydationsprodukte der Abietinsäure.

Zur Isolierung des Gemisches der beiden Säuren wurde der Ätherextrakt der wasserlöslichen Oxydationsprodukte meistens längere Zeit aufbewahrt, wobei sich ein Teil krystallinisch abscheidet und dann entweder das reine Säuregemisch darstellt oder aber mit etwas Oxalsäure vermenget ist. Zur Gewinnung des Restes der beiden Säuren, der noch in den öligen Anteilen des Gemisches der Oxyda-

¹⁾ Diese prinzipiell möglichen Lagen der Doppelbindungen sind in der Formel I durch Fettdruck angedeutet.

²⁾ Helv. 8, 645 (1925).

tionsprodukte gelöst ist, wurde dieses verestert, und zwar gewöhnlich zunächst durch langes Kochen mit 25-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure und dann vollständige Veresterung der dabei als Ester-säuren erhaltenen Anteile über das Silbersalz mit Methyljodid. Man machte dabei die Beobachtung, dass in den durch methylalkoholische Schwefelsäure als neutrale Ester gewonnenen Anteilen die Säure C_{12} in weit überwiegender Menge enthalten war, die Säure C_{11} dagegen hauptsächlich in den übers Silbersalz gewonnenen Estern vorkam. Untersucht wurden zu diesem Zwecke die zwischen $120\text{--}160^\circ$ bei etwa 0,5 mm siedenden Esteranteile.

Zur Trennung der beiden Säuren voneinander wurden zwei Arbeitsmethoden benützt. Die eine beruht auf fraktionierter Veresterung durch Kochen mit einer 5-proz. methylalkoholischen Schwefelsäure oder Salzsäure. Es wird so die Säure C_{12} vollständig verestert, die andere dagegen nur in einen sauren Dimethylester $C_{13}H_{20}O_6$ vom Smp. $119\text{--}120^\circ$ übergeführt, die durch Alkali leicht voneinander getrennt werden können. Diese Trennung ist sehr vollständig, wovon man sich überzeugen kann durch Verseifung der so gewonnenen Ester. Sogar die ersten Tropfen des bei der Destillation übergehenden Trimethylesters der Säure C_{12} liefern reine Säure ohne Beimengung der niederen Homologen.

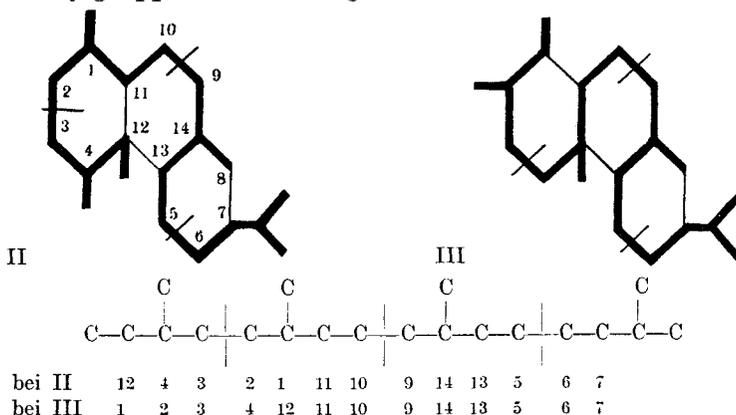
Die andere Scheidungsmethode beider Säuren war auf eine fraktionierte Verseifung der neutralen Ester gegründet. Kocht man das Estergemisch mit etwas mehr als der berechneten Menge Alkali-hydroxyd in etwa 10-proz. wässrig-alkoholischer Lösung, so wird der Ester der Säure C_{12} vollständig verseift und der der Säure C_{11} nur bis zu einem Monomethylester $C_{12}H_{18}O_6$ vom Smp. $188\text{--}190^\circ$. Die Verseifungsprodukte lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äther (der Monomethylester ist darin leicht löslich) gut trennen. Letzterer gibt beim Kochen mit Acetylchlorid ein bei 137° schmelzendes Anhydrid $C_{12}H_{16}O_5$.

Was nun die Ausbeute an diesen Säuren aus der Abietinsäure anbelangt, so ist zunächst zu betonen, dass man im allgemeinen mit Permanganat mehr von der Säure C_{11} erhält als von der höheren Homologen. Die absolute Ausbeute wurde bei einer Oxydation von 3 kg Abietinsäure mit einer 24 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat bestimmt. Man erhielt dabei etwa 24 g der Säure C_{11} und 22 g der Säure C_{12} . Um diese an und für sich geringe Ausbeute richtiger beurteilen zu können, muss berücksichtigt werden, dass aus den 3 kg Abietinsäure nur etwa 300 g des bis etwa 160° (0,5 mm) siedenden Methylestergemisches entstand, woraus sich die beiden Säuren isolieren lassen und das also zu mindestens 20% aus denselben besteht. Der Rest der Abietinsäure wird eben weniger weit abgebaut oder aber zu noch einfacheren Bruchstücken oxydiert.

Ob nun die beiden Säuren bei der Oxydation nebeneinander entstehen oder aber die Säure C_{11} aus der höheren Homologen gebildet wird, lässt sich vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden. Versuche durch Oxydation reiner Säure C_{12} mit Permanganat oder Salpetersäure die erstere zu erhalten, sind bisher erfolglos gewesen. Erwähnenswert ist, dass bei der Ozonisation, also der wohl gelinderen Abbaumethode bisher nur die Säure C_{12} isoliert werden konnte. Wir haben auch die Spaltprodukte des Abietinsäure-ozonids mit Bromlauge nachoxydiert, um etwa vorliegende Ketosäuren abzubauen, erhielten dabei aber auch nur in schlechter Ausbeute die Säure C_{12} ¹⁾.

Aufschluss über die gegenseitige Stellung der zwei Methylgruppen bei den beiden Säuren gab uns die Dehydrierung mit Selen nach *Diels*. Die Säure C_{11} lieferte dabei in mindestens 25-proz. Ausbeute m-Xylol, das durch Oxydation zur Isophtalsäure und Herstellung des gut krystallisierenden Dimethylesters der letzteren charakterisiert werden konnte. Die Säure C_{12} ging bei den gleichen Operationen in Hemellitol (1,2,3-Trimethyl-benzol), Hemimellithsäure und deren Trimethylester über.

Es folgt danach also unzweideutig, dass die bei der Dehydrierung der Abietinsäure abgespaltene Methylgruppe an der Stellung 12 des hydrierten Phenanthrenringes sitzt. Auf Grund des Prinzips der Zerlegbarkeit des Kohlenstoffgerüsts der höheren Terpenverbindungen in Isoprenreste kommen dann von den drei möglichen Stellungen der Carboxylgruppe nur die in 2 und 4 in Betracht. Das vorliegende experimentelle Material lässt eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten, die durch die Formeln II und III ausgedrückt sind, nicht zu. Man wird erst auf Grund von im Gange sich befindenden Untersuchungen die Wahl treffen können, wobei sich auch noch entscheiden wird, ob die vorläufig aus hypothetischen Gründen ausgeschlossene Stelle 3 für die Carboxylgruppe wirklich wegfällt.



¹⁾ Dieser Versuch ist im experimentellen Teil nicht näher beschrieben.

Die beiden Kohlenstoffgerüste II und III leiten sich von der gleichen unregelmässigen aus 4 Isoprenresten bestehenden Kette ab, wie aus dem beistehenden Schema ersichtlich ist. Ob einer solchen schematischen Zerlegung der Molekel ein biogenetischer Hintergrund zukommt, möge dahingestellt sein. Dagegen wird durch die Kohlenstoffgerüste II und III den von verschiedener Seite geäusserten Annahmen¹⁾ der Entstehung der Abietinsäure durch Polymerisation von Pinen der Boden vollständig entzogen. Es steht ferner fest, dass nicht alle höheren Terpenverbindungen aus regelmässigen Isoprenketten zusammengesetzt sind. Bei den bisher aufgeklärten Sesquiterpenen, mit Ausnahme der Elemols²⁾, war ein solcher Aufbau anzutreffen. Bei den Diterpenen scheint der unregelmässige Aufbau, wenigstens bei den bisher ganz oder teilweise aufgeklärten Verbindungen, eher vorzuherrschen. Zu betonen ist in diesem Zusammenhange noch, dass sich nicht alle Kohlenstoffgerüste der Terpenverbindungen in sogenannte Isoprenketten, d. h. Ketten die nur Methylgruppen als Seitenketten aufweisen, wie z. B. die oben formulierte, zerlegen lassen. Das Elemol und das α -Camphoren³⁾ sind Beispiele eines derartigen abweichenden Aufbaus. Und doch weisen auch solche Körper unter einem anderen Gesichtspunkt eine gewisse Regelmässigkeit im Kohlenstoffgerüst auf: das Elemol lässt einen Zusammenhang mit der Eudesmolgruppe der Sesquiterpene erkennen und das α -Camphoren setzt sich aus zwei Molekeln eines aliphatischen Terpens (Myrcen) zusammen. Man sieht also danach, dass von den bisher vorgeschlagenen Definitionen der Terpenverbindungen nur die der Zusammensetzung derselben aus Isoprenresten allen aufgeklärten Verbindungen gerecht wird.

In diesem Zusammenhange sei kurz auf die sogenannte „Pinabietinsäure“⁴⁾ von *Aschan* eingegangen, der für diese Säure eine Formel mit dem Carboxyl im Ringe II verteidigt, die mit experimentell gut begründeten Tatsachen im vollen Widerspruche steht. Wir hatten schon früher⁵⁾ auf diesen Umstand auf Grund des damals bekannten Materials hingewiesen und möchten jetzt nur das inzwischen dazugekommene hervorheben. Der Name „Pinabietinsäure“ ist überflüssig, da *Aschan* und *Levy*⁶⁾ nachgewiesen haben, dass sie mit der nach *Levy* hergestellten Abietinsäure strukturidentisch ist. Wie einleitend schon hervorgehoben ist, gibt die Abietinsäure von *Levy* die gleichen Säuren C₁₁ und C₁₂ wie die von uns und von *Steele* gewonnene Isomere. Es folgt daraus unzweideutig, dass alle diese isomeren Abietinsäuren das gleiche Kohlenstoffgerüst besitzen. Ebenso zu verwerfen ist auch die Annahme eines Dreiringes und einer Doppelbindung für die „Pinabietinsäure“, die *Aschan* immer noch aufrecht erhalten möchte⁴⁾. Wir hatten schon vor längerer Zeit⁷⁾ gezeigt, dass sich alle isomeren Abietinsäuren katalytisch zu Tetrahydroverbindungen reduzieren lassen, so auch die Säure *Levy's* und *Aschan* und *Levy* haben durch die Bildung von Tetraoxy-abietinsäure aus „Pinabietinsäure“

¹⁾ Vgl. z. B. *A. Grün*, Zeitschr. Dtsch. Öl- und Fettind. **41**, 49 (1921) und *G. Dupont*, C. r. **178**, 1560 (1924) und Bl. [4] **35**, 892 (1924).

²⁾ A. **476**, 70 (1929).

³⁾ Helv. **7**, 271 (1924).

⁴⁾ A. **424**, 117 u. ff. (1921); Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten, **1929**, 287, 300 u. a. O.

⁵⁾ Helv. **6**, 1077 (1923).

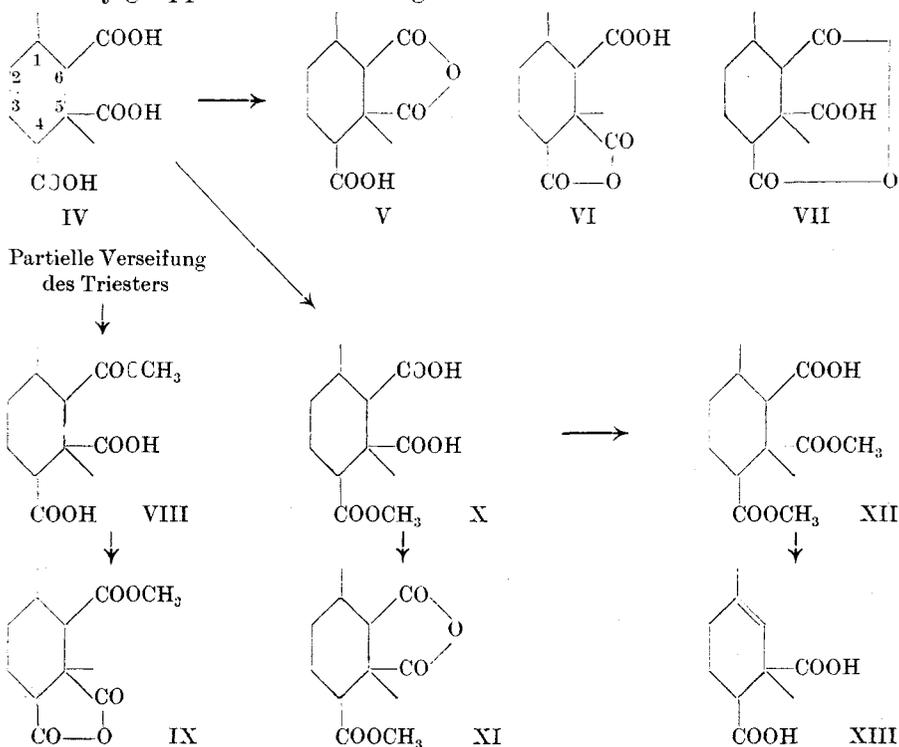
⁶⁾ B. **60**, 1923 (1927).

⁷⁾ Vergl. Helv. **5**, 340 ff. (1922).

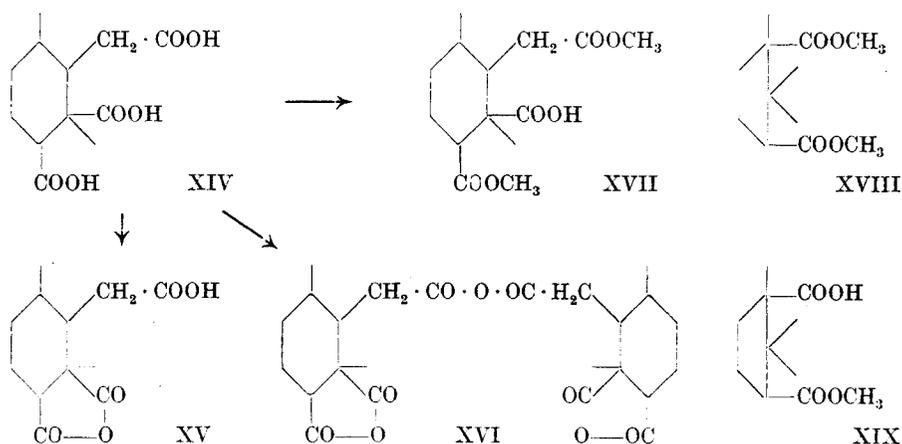
den Befund von zwei Doppelbindungen in dieser Säure erneut bestätigt. Es ist also nicht nur die Formel, sondern auch die Bezeichnung „Pinabietinsäure“ vernünftigerweise aus der Literatur zu streichen, denn der Umstand, dass die „Pinabietinsäure“ in der Drehung von der *Levy'schen* Säure etwas abweicht, berechtigt noch lange nicht die Beibehaltung eines besonderen Namens. Es ist wohl bekannt, dass man durch einfache Operationen, wie Behandlung mit Säuren und Erhitzen auf höhere Temperatur, „Abietinsäuren“ von im gewissen Umfange beliebigen Schmelzpunkten und Drehungen herstellen kann.

Im folgenden sei dann noch auf weitere Umsetzungen der Säuren C₁₁ und C₁₂ hingewiesen, wobei sich auch einige Gesichtspunkte ergeben werden, die uns dazu führten, vorläufig die Formel II der Abietinsäure vorzuziehen.

Die Säure C₁₁H₁₆O₆ wird beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder noch besser beim Kochen mit Acetylchlorid anhydriert. Genauer untersucht wurden nur die Produkte der letzteren Reaktion. Man kann dabei durch fraktionierte Krystallisation zwei isomere Anhydride vom Smp. etwa 100° und 170—172° erhalten, woraus sich durch Erhitzen mit Wasser in beiden Fällen wieder die unveränderte Säure regenerieren lässt. Man kommt so zu den Formeln V—VII als möglichen Ausdruck für diese Anhydride bei Annahme der Formel IV für die Ausgangssäure. Die Formel VII wäre nur möglich, wenn sich die beiden bei der Anhydridbildung beteiligten Carboxylgruppen in *cis*-Stellung befinden würden.



Etwas abweichend davon ist das Verhalten der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ (Formel XIV) beim Kochen mit Acetylchlorid. Es konnte dabei nur ein monomolekulares, in den üblichen Lösungsmitteln wie auch die Anhydride der niederen Homologen leicht lösliches Anhydrid vom Smp. 182—183° (Formel XV) gefasst werden. Daneben bildet sich ein viel schwerer lösliches und sich nur sehr langsam beim Erhitzen mit Wasser umsetzendes Anhydrid vom Smp. etwa 230°, dessen Analyse auf ein dimolekulares Produkt der Formel XVI hindeutet. Beide Anhydride geben bei der Hydrolyse, die sich beim höherschmelzenden nur durch Kochen mit Salzsäure glatt bewirken liess, wieder die Ausgangssäure zurück.



Von besonderem Interesse sind auch die Verhältnisse bei der partiellen Veresterung der beiden Säuren und bei der Verseifung der neutralen Trimethylester. Während sich der Trimethylester der Säure C_{12} bei 22stündigem Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge vollständig verseifen lässt, findet unter diesen Bedingungen beim Trimethylester der Säure C_{11} nur zu etwa 58% Verseifung statt und auch nach 76stündigem Kochen waren nur 74% aller Estergruppen verseift. Man könnte also danach geneigt sein, anzunehmen¹⁾, dass die eingangs erwähnte, durch partielle Veresterung der Säure C_{11} hergestellte Dimethylestersäure vom Smp. 119—120° die Formel XII besitzen wird, denn man kann deren Entstehung neben dem Trimethylester der Säure C_{12} besonders gut verstehen, wenn man annimmt, dass bei der Dimethylestersäure diejenige Carboxylgruppe unverestert bleibt, die in der Säure C_{12} nicht in gleicher Bindungsart vorhanden ist. Diese Dimethylestersäure ist ebenfalls schwerer

¹⁾ Bewiesen ist diese Annahme dadurch allerdings noch nicht; deshalb könnten die Formeln VIII, IX, XII und XIII eine sinngemässe Modifizierung erfahren.

verseifbar als der Trimethylester der Säure C_{12} : sie wird bei 22 stündigem Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge zu 78% in Salze übergeführt und auch bei 33 stündigem Kochen nur zu 84%. Es folgt daraus klar, dass auch eine zweite Estergruppe bei dem Trimethylester und dem Dimethylester der Säure C_{11} schwerer verseifbar ist als irgendeine der Estergruppen beim Trimethylester der Säure C_{12} : es scheint also eine benachbarte COOH -Gruppe eine stärkere sterische Hinderung auszuüben als die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Nicht ohne eine gewisse Bedeutung ist in diesem Zusammenhange das Verhalten des Camphersäuredimethylesters XVIII, der von 0,1-n. alkoholischer Lauge in 24 Stunden zu 52% und auch nach 76 stündigem Kochen nur bis zu 54% verseift wurde. Man sieht aus diesen Beispielen, dass für die sterische Hinderung einer Carboxylgruppe ein quaternäres Kohlenstoffatom als benachbartes Ringglied von grösserer Bedeutung sein kann als Bindung derselben an einem quaternären Ringkohlenstoff.

Unter noch gelinderen Bedingungen — 2 stündigem Kochen mit 3,5-proz. methylalkoholischer Salzsäure — lässt sich aus der Säure C_{11} auch ein Monomethylester vom Smp. 154° gewinnen, dem sicher die Formel X zukommt. Derselbe gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid ein bei $103\text{—}104^\circ$ schmelzendes Anhydrid (XI). Die Säure C_{12} kann auch partiell verestert werden. Mit 5-proz. methylalkoholischer Salzsäure bildete sich ein Dimethylester, dem die Formel XVII erteilt werden muss.

Wir haben eben angenommen, dass die in der Formel zu oberst stehende Carboxylgruppe der Säure C_{11} am schwersten zu verestern ist. Eine weitere Stütze dafür liefert auch das Resultat der Elektrolyse der Dimethylestersäure von C_{11} vom Smp. $119\text{—}120^\circ$ (XII), wobei unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu gleichen Teilen ein monomolekulares und ein dimolekulares Produkt entsteht. Letztere Umsetzung tritt erfahrungsgemäss nur ein bei Carbonsäuren mit primär oder sekundär gebundenen Carboxylgruppen. Säuren mit tertiär gebundener Carboxylgruppe, wie z. B. die Campherestersäure XIX unterliegen nicht der *Kolbe'schen* Reaktion. Bei der Verseifung des aus der Diestersäure XII entstandenen Gemisches monomolekularer Umsetzungsprodukte lässt sich eine ungesättigte Dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ vom Smp. etwa 163° gewinnen, der nach den gemachten Annahmen die Formel XIII zukommen sollte.

Die noch unklar gebliebenen Punkte in der Konstitution der Säure C_{11} , Bindung der einen Carboxylgruppe in 2 oder 4 und ferner die Frage, ob die Carboxylgruppe 5 oder 6 die stärker sterisch gehinderte ist, sollen weiter untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Oxydation der Abietinsäure mit einer 24 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat. Trennung der Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ durch fraktionierte Verseifung der Trimethylester.

Die für alle hier beschriebenen Versuche verwendete Abietinsäure war nach der Methode von Steele¹⁾ durch Kochen von amerikanischem Kolophonium mit Eisessig hergestellt und dann einigemal aus Aceton oder Methylalkohol umkrystallisiert.

Nach einer schon früher²⁾ gegebenen Vorschrift wurden 3 kg Abietinsäure mit der 24 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat oxydiert, wobei zweckmässigerweise folgende Abänderung angebracht wurde. Nachdem soviel Kaliumpermanganat zugefügt war, dass man das Volumen von etwa 200 Liter erreichte, dampfte man, nachdem das Permanganat verbraucht war, auf die Hälfte ein, fügte dann wieder nach und nach Permanganatlösung zu bis zur Erreichung des Volumens von etwa 200 Liter und wiederholte diese Operationen bis nach etwa 1½ Monaten die ganze Permanganatmenge verbraucht war. Gegen Ende wurde die Temperatur bis auf 50° erhöht. Der Braunstein wurde abfiltriert, gut mit heissem Wasser gewaschen und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Es schieden sich dann nur geringe Mengen wasserunlöslicher Schmierer ab. Durch Extraktion der wässrigen Lösung mit Äther im Extraktionsapparate erhielt man 1800 g Extrakt, woraus sich bei längerem Stehen Krystalle abschieden, die abgenutscht und mit wenig kaltem Äther gewaschen wurden.

Eine genauere Untersuchung der erhaltenen 13 g Krystalle nach der weiter unten beschriebenen Methode der partiellen Veresterung mit 5-proz. methylalkoholischer Salzsäure zeigte, dass es sich um ein Gemisch von etwa 8,5 g der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ und 4,5 g der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ handelt. Der flüssig gebliebene Teil des Ätherextraktes wurde mit der vierfachen Menge 25-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure 5 Tage gekocht, wonach man die Lösung durch Erhitzen im Vakuum etwa auf die Hälfte eindampfte und mit Äther und Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile trennte. Man erhielt so 550 g Ester. Der saure Teil wurde nochmals mit methylalkoholischer Schwefelsäure in der gleichen Weise behandelt, wodurch wieder 240 g Ester erhalten wurden. Aus der Sodalösung erhielt man schliesslich nach dem Verdampfen des darin gelösten Methylalkohols 770 g nicht vollständig veresteter saurer Produkte, die wohl grösstenteils aus Estersäuren bestehen.

Diese sauren Produkte wurden ins Silbersalz verwandelt und die erhaltenen 720 g mit Methyljodid verestert. Das Umsetzungs-

¹⁾ Am. Soc. **44**, 1333 (1922).

²⁾ Helv. **8**, 645 (1925).

produkt wurde durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Soda-lösung in saure und neutrale Anteile getrennt. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wurden 80 g des Säuregemisches regeneriert. Die 310 g Ester wurden bei 0,5 mm Druck einer fraktionierten Destillation unterzogen. Die dabei abgetrennten Fraktionen waren folgende:

- 1) 132–146°, 11,9 g 2) 148–155°, 28,7 g 3) 160–180°, 21,0 g
4) 180–190°, 14,2 g 5) 190–210°, 35,5 g 6) 210–230°, 54,5 g

Es wurden also zusammen etwa 165 g Destillat erhalten, während der Rest als Destillationsrückstand zurückblieb. Die Fraktion 1 erstarrte nach längerem Stehen teilweise und die Fraktion 2 fast vollständig. Durch Behandeln mit tief siedendem Petroläther erhielt man daraus 11,5 g des bei 75° schmelzenden Trimethylesters der Säure $C_{11}H_{16}O_6$. Die höheren Fraktionen wurden vorläufig noch nicht weiter untersucht. Entsprechend der ganzen Arbeitsweise ist es nicht wahrscheinlich, dass sich darin nennenswerte Mengen des Trimethylesters der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ vorfinden könnten.

Die oben mit methylalkoholischer Schwefelsäure erhaltenen 790 g des Methylestergemisches wurden bei 0,5 mm Druck destilliert, wobei man folgende Fraktionen abtrennte:

- 1) –125°, 62 g 2) 125–175°, 188 g 3) oberh. 175°, 128 g

Es gingen also zusammen 378 g Ester über, während der Rest im Destillationsrückstand zurückblieb. Bisher wurde nur die Fraktion 2 näher untersucht, da darin die Ester der Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ enthalten sein mussten. Zu diesem Zwecke wurde sie einer nochmaligen sorgfältigen Fraktionierung (0,3 mm) unterzogen, die folgende Anteile ergab:

- a) 90–120°, 17,5 g b) 120–130°, 26,8 g c) 130–140°, 40,5 g
d) 140–148°, 57,3 g e) 148–160°, 40,1 g

Der Rest sott höher und wurde bei der weiteren Verarbeitung nicht berücksichtigt. Die Fraktionen a—e wurden einzeln durch Kochen mit etwas mehr als der für 3 Mol berechneten Menge alkoholischer Natronlauge verseift.

Fraktion e. Die 40,1 g Substanz wurden mit einer Lösung von 18 g Natriumhydroxyd in 130 cm³ Methylalkohol und 20 cm³ Wasser 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann mit 150 cm³ Wasser verdünnt und noch 5 Stunden weiter gekocht. Der Methylalkohol wurde am Wasserbade verdampft. Die bräunlich gefärbte Lösung reagiert stark alkalisch. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert. Beim Stehen scheidet sich zunächst ein Öl ab und nachher Krystalle. Die abgetrennte wässrige Lösung wurde im Extraktionsapparate erschöpfend mit Äther ausgezogen, wobei man ein nicht krystallisierendes Öl erhielt. Die Krystalle wurden filtriert und durch kaltes Aceton von anhaftendem Öl befreit. Man erhielt so 2,7 g fast reiner Säure $C_{12}H_{18}O_6$.

Fraktion d lieferte in der gleichen Weise mit 26 g Natriumhydroxyd in 30 cm³ Wasser und 170 cm³ Methylalkohol verseift 10,1 g Säure C₁₂H₁₈O₆.

Fraktion c wurde mit 20 g Natriumhydroxyd in 30 cm³ Wasser und 150 cm³ Methylalkohol in der beschriebenen Weise verseift. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure schied sich auch hier wieder ein Öl ab, das aber im Gegensatze zu den Fraktionen e und d nach einigen Tagen weitgehend erstarrte. Nach dem Filtrieren wurden die Krystalle mit Aceton gewaschen, wobei ein Teil leicht in Lösung ging. Der in Aceton leicht lösliche Anteil konnte¹⁾ durch Äther weiter getrennt werden. Ungelöst blieb etwas der Säure C₁₂H₁₈O₆, die zusammen mit dem in Aceton ungelöst gebliebenem Anteil 4,4 g ausmachte. Der in Aceton und Äther leicht lösliche Teil (= 0,4 g) wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Man kommt so zu einem Höchstschmelzpunkt von 188—190°. Die genauere Untersuchung ergab, dass es sich um einen Monomethylester der Säure C₁₁H₁₆O₆ handelt (vgl. darüber unten).

Fraktion b wurde mit einer Lösung von 14 g Natriumhydroxyd in 20 cm³ Wasser und 110 cm³ Methylalkohol verseift. Die nach mehrtägigem Stehen der isolierten Verseifungsprodukte abgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wurde erschöpfend mit Äther extrahiert. Aus dem Extrakte schieden sich nach einiger Zeit noch geringe Mengen Krystalle ab, die mit der Hauptmenge vereinigt wurden. Im ganzen wurden 3,0 g des krystallisierten Anteils erhalten, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als der bei 188—190° schmelzende Monomethylester erwies. Aus den öligen Anteilen dieser Fraktion schieden sich nach einigem Stehen noch kleine Mengen von Krystallen ab, die in der Hauptsache aus der Säure C₁₂H₁₈O₆ bestanden.

Aus der Fraktion a konnte nur eine geringe Menge des Monomethylesters vom Smp. 188—190° erhalten werden.

Zusammen erhielt man also bei der Verseifung der verschiedenen Esterfraktionen 17,3 g der Säure C₁₂H₁₈O₆ und 3,4 g des Monomethylesters der Säure C₁₁H₁₆O₆.

Ein Teil der Säure C₁₂H₁₈O₆ wurde zur Analyse umkrystallisiert. Smp. 212—213°.

4,948 mg Subst.	gaben 10,090 mg CO ₂	und 3,15 mg H ₂ O
3,060 mg Subst.	gaben 10,330 mg CO ₂	und 3,25 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₈ O ₆	Ber. C 55,77	H 7,09%
	Gef. „ 55,73; 55,72	„ 7,14; 7,20%

¹⁾ Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels.

Monomethylester der Säure C₁₁H₁₆O₆ vom Smp. 188—190° (VIII).

Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird der im vorigen Abschnitt gewonnene Monomethylester in Form derber Nadeln erhalten. Den angegebenen Schmelzpunkt beobachtet man, wenn man die ganz reine Substanz in einen auf 170° vorgewärmten *Berl*-Block bringt und dann die Temperatur um 4° pro Minute steigert.

3,349 mg Subst. gaben 6,86 mg CO₂ und 2,15 mg H₂O
 13,703 mg Subst. verbr. 5,31 cm³ 0,02-n. Natronlauge
 C₁₂H₁₈O₆ Ber. C 55,77 H 7,09% Äquiv.-Gew. 129
 Gef. „ 55,87 „ 7,18% „ „ 129

Anhydrid (IX). 0,2 g des Monomethylesters wurden 1 Tag mit einem grossen Überschusse von Acetylchlorid am Wasserbade erwärmt. Nach dem Eindampfen im Vakuum erhält man einen krystalinischen Rückstand, der mit Petroläther gewaschen wurde. Die farblosen Nadelchen schmelzen bei 136—137°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp. 70—80° lag der Smp. bei 137—137,5°.

3,632 mg Subst. gaben 7,94 mg CO₂ und 2,26 mg H₂O
 C₁₂H₁₆O₅ Ber. C 59,96 H 6,75%
 Gef. „ 59,62 „ 6,96%

Verseifung. 1,83 g des Monomethylesters wurden mit einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd in 25 cm³ Wasser 6 Stunden gekocht. Nach dem Ansäuern der erkalteten Lösung mit Salzsäure entsteht ein reichlicher Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Die erhaltenen 1,66 g (= 96% Ausbeute) bestehen aus fast reiner Säure C₁₁H₁₆O₆. Sie schmelzen direkt bei 216° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 219°. Die Mischprobe mit anderen Präparaten der Säure C₁₁H₁₆O₆ zeigt keine Depression.

3,993 mg Subst. gaben 7,96 mg CO₂ und 2,365 mg H₂O
 4,000 mg Subst. gaben 7,96 mg CO₂ und 2,38 mg H₂O
 C₁₁H₁₆O₆ Ber. C 54,11 H 6,56%
 Gef. „ 54,30; 54,29 „ 6,63; 6,66%

Oxydation der Abietinsäure mit einer 12 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat¹⁾. Trennung der Säuren C₁₁H₁₆O₆ und C₁₂H₁₈O₆ durch partielle Veresterung.

Von einem Versuch der Oxydation der Abietinsäure bei Zimmer-temperatur mit einer 12 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, wobei die Ausbeuten nicht genauer bestimmt wurden, isolierte man durch vollständige Veresterung der wasserlöslichen Oxydationsprodukte mit methylalkoholischer Schwefelsäure und dann der dabei sauer gebliebenen Anteile übers Silbersalz das Gemisch der Methylester. Durch Verseifung der zwischen etwa

¹⁾ Wegen der Arbeitsweise vgl. auch *Helv.* **8**, 643 (1925).

120—160° (0,5 mm) siedenden Anteile durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° und längeres Stehenlassen der Verseifungsprodukte wurden 42,8 g des krystallisierten Gemisches der Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ erhalten, das durch Waschen mit kaltem Aceton von öligen Beimengen befreit war.

Die 42,8 g des Säuregemisches wurden mit 750 cm³ 5-proz. methylalkoholischer Salzsäure 2 Stunden gekocht und dann die Hälfte des Methylalkohols im Vakuum abgesaugt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther und Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Die sauren Anteile isolierte man nach vorheriger Entfernung des Methylalkohols durch Erwärmen im Vakuum, indem man die mit Salzsäure angesäuerte Sodalösung mit Äther erschöpfend extrahierte. Die 13 g neutralen Esters destillierte man im Vakuum, wobei die Gesamtmenge bei 150—151° (1 mm) sott. Die ersten übergehenden Tropfen wurden gesondert aufgefangen und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130° im geschlossenen Rohr verseift. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schmilzt die Säure bei 212—213° und gibt gemischt mit einem Präparat der gleich schmelzenden reinen Säure $C_{12}H_{18}O_6$ keine Schmelzpunktdepression. Es folgt also, dass bei dieser Arbeitsweise nur diese Säure vollständig verestert werden kann.

Die sauren Anteile wurden wieder in der gleichen Weise verestert und dann in saure und neutrale Bestandteile getrennt, wobei man 8,6 g Ester erhielt. Man überzeugte sich wieder durch Verseifung einer geringen Menge Vorlauf, dass reiner Trimethylester der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ entstanden war.

Diese Operationen wurden noch viermal wiederholt, wobei man nacheinander 5,0 g, 3,0 g, 1,5 g und 0,8 g neutralen Esters erhielt. Gegen Ende zeigt der saure Anteil eine weit stärkere Neigung zum Krystallisieren als anfangs. Die bei der letzten Veresterung regenerierten 9,0 g Säure krystallisieren vollständig und wurden durch Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 119—120° und ändert sich bei nochmaligem Umkrystallisieren nicht.

5,078 mg Subst. gaben 10,640 mg CO₂ und 3,37 mg H₂O

5,830 mg Subst. gaben 12,200 mg CO₂ und 3,84 mg H₂O

14,570 mg Subst. verbrauchten 2,678 cm³ 0,02-n. Natronlauge

$C_{13}H_{20}O_6$	Ber. C 57,3	H 7,3%	Äquiv.-Gew. 272
	Gef. „ 57,16; 57,10	„ 7,43; 7,37%	„ „ 273

Ein kleiner Teil dieser Dimethylestersäure (XII) wurde durch Kochen mit Kalilauge vollständig verseift. Die dabei entstehende Säure krystallisierte man aus Aceton um. Der Schmelzpunkt lag danach bei 218—219° und beim Mischen mit der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ tritt keine Depression ein.

4,721 mg Subst. gaben 9,380 mg CO₂ und 2,83 mg H₂O
 5,085 mg Subst. gaben 10,085 mg CO₂ und 2,99 mg H₂O
 C₁₁H₁₆O₆ Ber. C 54,11 H 6,56%
 Gef. „ 54,20; 54,12 „ 6,71; 6,58%

Aus den angewandten 42,8 g des Säuregemisches wurden zusammen 31,9 g Trimethylester der Säure C₁₂H₁₈O₆ und 9 g der Dimethylestersäure von C₁₁H₁₆O₆ erhalten.

Der Trimethylester der Säure C₁₂H₁₈O₆ wurde verseift und die gewonnene Säure durch Umkrystallisieren gereinigt. Smp. 212—213°.

5,128 mg Subst. gaben 10,500 mg CO₂ und 3,25 mg H₂O
 5,046 mg Subst. gaben 10,330 mg CO₂ und 3,23 mg H₂O
 C₁₂H₁₈O₆ Ber. C 55,77 H 7,09%
 Gef. „ 55,86; 55,87 „ 7,09; 7,16%

Krystallographische Untersuchung des Dimethylesters der Säure C₁₁H₁₆O₆ (Smp. 119—120°), ausgeführt von Fr. S. Nanninga, Mineralog. geolog. Institut der Universität Utrecht.

Die Krystalle des Dimethylesters zeigen rhombische Symmetrie. An einigen ausgewählten Krystallen erlaubten die Flächen 001 (c), 010 (b), 011 (m), 110 (n) und 101 (o) und ein einziges Mal die Flächen 111 und 021 eine genauere Messung. Einige Individuen zeigten Zwillingsbildung.

Die Krystalle sind mittels des Theodolith-Goniometers gemessen. Die äussere Mattheit der Krystalle lieferte hier keine Schwierigkeiten.

Normalenwinkel 001 (c), 011 (m), 48°1' (± 5')
 001 (c), 101 (o), 59°15' (± 6').

Aus diesen Werten ergibt sich für das Axenverhältnis a : b : c = 0,661 : 1 : 1,111.

Die Kleinheit der Krystalle und auch ihre Mattheit erlaubten keine genaue Messung der optischen Konstanten. Mit Hilfe der *Becke*-linie wurde einer der drei Hauptbrechungsindices zwischen 1,622 und 1,637 gefunden, jedoch gelang es uns nicht mittels des Totalrefraktometers nach *Abbé-Pulfrich* die verschiedenen Brechungsindices zu messen.

Der Winkel der optischen Axen ist 62° (weisses Licht). Die Lage der Ebene der optischen Axen konnten wir bei diesen verzerrten Krystallen nicht bestimmen.

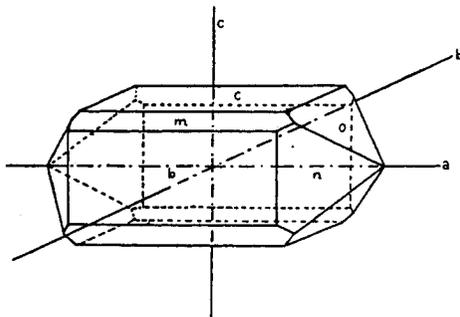


Fig. 1.

Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat und mit Salpetersäure.

1200 g der wasserunlöslichen Oxydationsprodukte, herrührend von einer Oxydation der Abietinsäure mit einer 10 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, wurden in der

früher¹⁾ angegebenen Weise mit Salpetersäure oxydiert. Der so schliesslich nach dem Eindampfen am kochenden Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von Wasser erhaltene ölige Rückstand (= 600 g) wurde mit 1200 cm³ Methylalkohol und 300 g konz. Schwefelsäure 5 Tage gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hälfte des Lösungsmittels durch Erwärmen im Vakuum wurde mit Wasser und Äther versetzt und mittels Soda in saure und neutrale Bestandteile getrennt.

Aus dem neutralen Teil erhielt man 35 g einer zwischen 135—155° (0,6 mm) siedenden Fraktion, neben einem Vorlauf und einer grossen Menge höhersiedender Produkte. Durch 20stündiges Kochen mit konz. Salzsäure wurden die 35 g Ester verseift. Bei längerem Stehen konnten wir aus dem zunächst öligen Verseifungsprodukt 18 g eines krystallisierten Säuregemisches erhalten, das mit 100 cm³ Methylalkohol und 5 g Schwefelsäure 40 Stunden gekocht wurde. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben mit Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Von letzteren wurden 10,7 g erhalten, die aus dem Trimethylester der Säure C₁₂H₁₈O₆ bestehen. Von den sauren Anteilen wurden 9,5 g gewonnen (Dimethylester XII der Säure C₁₁H₁₆O₆).

Die bei der Behandlung der ursprünglichen 600 g Oxydationsprodukte mit methylalkoholischer Schwefelsäure mittels Soda abgetrennten sauren Produkte wurden über das Silbersalz verestert. Die nachfolgende fraktionierte Destillation der Ester lieferte 21,1 g einer bei 120—160° (0,6 mm) siedenden Fraktion, die in der schon oben beschriebenen Weise partiell verseift wurde. Dazu wurde das Öl mit 75 cm³ Methylalkohol, 10 cm³ Wasser und 10 g Natriumhydroxyd behandelt. Das Verseifungsprodukt krystallisierte grossenteils. Um es vom anhaftenden Öl zu befreien, wurde es mit Wasser verrieben und scharf abgenutscht, wobei die Hauptmenge des Öls ins Filtrat geht. Die Krystalle wurden dann weiter wie oben mit Aceton und dann der Rückstand nach dem Verdampfen des Acetons mit Äther behandelt. Man erhielt so zusammen 0,9 g in Aceton und Äther unlöslichen Produkts (Säure C₁₂H₁₈O₆) und 4 g ätherlöslichen Anteils, der ganz krystallisiert und aus dem Monomethylester VIII der Säure C₁₁H₁₆O₆ besteht.

Über die Anhydride der Säure C₁₁H₁₆O₆ (V—VII ?).

Reinste Säure wurde mit dem mehrfachen Volumen Acetylchlorid 24 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdampfen der flüchtigen Anteile im Vakuum wurde der ganz krystallisierende Rückstand aus Benzol fraktioniert krystallisiert. Die zuerst ausfallenden Anteile schmelzen innerhalb weniger Grade bei etwa 170°, dann kommen etwas tiefer und unschärfer schmelzende Fraktionen

¹⁾ Helv. 8, 635 (1925).

und die am leichtesten löslichen schmolzen bei etwa 100°. Weiteres Umlösen dieser beiden extremen Anteile zeigte, dass es sich um zwei verschiedene Anhydride handelt. Das erstere schmilzt dann bei 170—172° und ändert bei nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt nicht mehr. Das letztere zeigt einen Smp. von 98—100°. Beide Anhydride sind deutlich krystallisiert.

Weitere Versuche zeigten, dass sowohl die direkt aus dem Oxydationsprodukt der Abietinsäure auskrystallisierte, wie auch die mit Salzsäure auf 130° erhitzte Säure $C_{11}H_{16}O_6$ das gleiche bei 170—172° schmelzende Anhydrid liefern. In allen Fällen ist dieser Schmelzpunkt nicht sehr scharf. Es macht sich schon bei etwa 165° ein deutliches Sintern bemerkbar und die Schmelze wird erst bei etwa 175° klar. Die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen stimmen aber gut auf das Anhydrid.

Anhydrid vom Smp. 170—172° der direkt aus dem Oxydationsprodukt abgetrennten Säure.

4,731 mg Subst. gaben 10,170 mg CO_2 und 2,75 mg H_2O
 4,699 mg Subst. gaben 10,100 mg CO_2 und 2,70 mg H_2O
 $C_{11}H_{14}O_5$ Ber. C 58,38 H 6,24%
 Gef. „ 58,63; 58,63 „ 6,53; 6,45%

Anhydrid vom Smp. 170—172° der mit Salzsäure erhitzten Säure.

4,722 mg Subst. gaben 10,145 mg CO_2 und 2,68 mg H_2O
 4,908 mg Subst. gaben 10,510 mg CO_2 und 2,80 mg H_2O
 Gef. C 58,60; 58,45 H 6,35; 6,39%

Anhydrid Smp. 98—100°.

4,897 mg Subst. gaben 10,465 mg CO_2 und 2,86 mg H_2O
 5,070 mg Subst. gaben 10,855 mg CO_2 und 2,90 mg H_2O
 Gef. C 58,33; 58,41 H 6,54; 6,40%

Beim Stehen nehmen die Anhydride langsam Wasser auf unter Erhöhung des Schmelzpunktes. Besonders auffallend ist die starke Erhöhung beim Anhydrid vom Smp. 98—100°, wobei sich die Zusammensetzung nur wenig ändert. So zeigte z. B. ein Präparat nach 1½-jährigem Stehen einen Schmelzpunkt von etwa 180° und die Analysenwerte:

Gef. C 57,87 H 6,40%

Beim Erwärmen beider Anhydride mit Wasser wird die unveränderte Säure vom Smp. 218—219° zurückgewonnen.

4,809 mg Subst. gaben 9,540 mg CO_2 und 2,94 mg H_2O
 4,792 mg Subst. gaben 9,520 mg CO_2 und 2,93 mg H_2O
 $C_{11}H_{16}O_6$ Ber. C 54,11 H 6,56%
 Gef. „ 54,13; 54,20 „ 6,86; 6,84%

Versuche, aus dem Anhydrid vom Smp. 170—172° durch Behandeln mit 1 Mol Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung einen krystallisierten Monomethylester der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ zu erhalten, lieferten ein nur langsam und zu geringem Teil erstarrendes Produkt, das unscharf bei etwa 150—160° schmilzt.

Über den Monomethylester X der Säure C₁₁H₁₆O₆.

2 g der Säure vom Smp. 218—219° wurden mit 70 cm³ 3,5-proz. methylalkoholischer Salzsäure 2 Stunden gekocht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Umsetzungsprodukt mit Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Von letzteren waren nur Spuren entstanden. Der saure Anteil krystallisierte teilweise. Durch Behandeln mit Benzol konnten geringe Mengen unveränderter Säure abgetrennt werden. Aus der konzentrierten Benzollösung wurde durch Zusatz von Petroläther ein feines Pulver ausgefällt, das nach nochmaligem Umfällen bei 154—156° schmilzt.

	4,916 mg Subst. gaben	10,015 mg CO ₂ und	3,14 mg H ₂ O
	4,773 mg Subst. gaben	9,750 mg CO ₂ und	3,09 mg H ₂ O
	8,446 mg Subst. verbr.	0,67 cm ³ 0,1-n. Baryumhydroxydlösung	
C ₁₂ H ₁₈ O ₆	Ber. C 55,77	H 7,09%	Äquiv.-Gew. 130
	Gef. „ 55,60; 55,70	„ 7,15; 7,23%	„ „ 126

Anhydrid des Monomethylesters (XI). Der Monomethylester wurde mit überschüssigem Acetylchlorid 24 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther fraktioniert krystallisiert. Zuerst krystallisiert eine kleine Menge vom Smp. etwa 170° aus, die nicht näher untersucht werden konnte. Die Hauptmenge wurde in Form schöner Nadelchen vom Smp. 109—110° gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus den gleichen Lösungsmitteln sinkt der Schmelzpunkt auf 103—104° und bleibt bei weiterem Umlösen konstant.

	4,858 mg Subst. gaben	10,635 mg CO ₂ und	3,04 mg H ₂ O
	4,817 mg Subst. gaben	10,530 mg CO ₂ und	3,02 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₆ O ₅	Ber. C 59,98	H 6,70%	
	Gef. „ 59,73; 59,66	„ 7,02; 7,03%	

Über die Anhydride der Säure C₁₂H₁₈O₆.

Das Anhydrid wurde durch 24stündiges Kochen der Säure vom Smp. 212—213° mit überschüssigem Acetylchlorid gewonnen. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Produkte durch Erwärmen im Vakuum wird der Rückstand mit Benzol digeriert. Dabei bleibt ein Teil als krystallinisches Pulver ungelöst, das beim Umkrystallisieren aus viel heissem Benzol unscharf zwischen etwa 215—235° schmilzt. Die so in Form glänzender Blättchen erhaltenen Produkte von verschiedenen Darstellungen her zeigen nicht den genau gleichen Schmelzpunkt, sie schmelzen aber alle in dem angegebenen Intervall. Der in Benzol kalt ziemlich gut lösliche Anteil wurde aus einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan umkrystallisiert. Wenn die Produkte so einmal umgelöst sind, kann man sie weiter auch aus Benzol umkrystallisieren. Man kommt so bei den verschiedenen

Darstellungen zu Präparaten, die im Vergleich zu dem obigen ziemlich scharf bei 180—183° schmelzen. Bei ganz langsamem Krystallisieren gelingt es auch, ganz scharf bei 182—183° schmelzende Präparate zu erhalten (wohl Produkt XV). Alle diese Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf die im Vakuum bei 100° zur Gewichtskonstanz getrockneten Produkte. Dieser Umstand ist von Bedeutung, da manche Präparate direkt aus dem Lösungsmittel in Form durchsichtiger Krystalle ausfallen, die beim Trocknen trübe werden. Es wurden auch aus den Mutterlaugen erhaltenen Präparate von unscharfem Smp. 170—180° analysiert. Alle diese unscharf schmelzenden¹⁾ Produkte, mit Ausnahme der zwischen 215° und 235° schmelzenden, stimmen ungefähr auf das Anhydrid der Säure $C_{12}H_{18}O_6$.

Smp. 182—183°.

4,780 mg Subst. gaben 10,470 mg CO_2 und 2,94 mg H_2O

4,899 mg Subst. gaben 10,720 mg CO_2 und 3,03 mg H_2O

$C_{12}H_{18}O_6$ Ber. C 59,98 H 6,70%

Gef. „ 59,75; 59,70 „ 6,88; 6,92%

Smp. 170—180°.

5,054 mg Subst. gaben 11,170 mg CO_2 und 3,10 mg H_2O

5,130 mg Subst. gaben 11,370 mg CO_2 und 3,10 mg H_2O

Gef. C 60,30; 60,46 H 6,86; 6,77%

Smp. 170—180° (anderes Präparat).

4,749 mg Subst. gaben 10,490 mg CO_2 und 2,85 mg H_2O

4,432 mg Subst. gaben 9,820 mg CO_2 und 2,69 mg H_2O

Gef. C 60,25; 60,44 H 6,72; 6,79%

Während also diese tief und unscharf schmelzenden Anhydride einen nur wenig zu hohen Kohlenstoffgehalt aufweisen, fand man bei den hochschmelzenden Präparaten einen viel zu hohen Wert. Die im folgenden mitgeteilten Resultate stellen den Durchschnitt von mindestens je zwei Analysen dar.

Smp. 215—225° Gef. C 62,4 H 6,7%

Smp. 233—234° „ „ 61,5 „ 6,7%

Smp. 228—230° „ „ 61,5 „ 6,8%

$C_{24}H_{30}O_9$ Ber. C 62,30 H 6,55%

Es scheint also, dass hier in meistens nicht ganz reiner Form das dimolekulare Tripelanhydrid der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ vorliegt (vgl. Formel XVI).

Das Anhydrid vom Smp. 182—183° gibt übrigens mit dem bei 170—172° schmelzenden Anhydrid der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ eine starke Depression des Schmelzpunktes auf 160—170°.

Um nachzuweisen, dass sich auch die hochschmelzenden Präparate mit hohem Kohlenstoffwerte von der Säure $C_{12}H_{18}O_6$

¹⁾ Sie sind wohl durch geringe Mengen des oberhalb 215° schmelzenden Produkts verunreinigt.

ableiten, wurde eine Probe des bei 233—234° schmelzenden Produkts durch Kochen mit verdünnter Salzsäure hydratisiert. Es tritt so nach etwa 8 Stunden vollständige Auflösung ein, während beim Kochen mit Wasser allein nur sehr langsame Einwirkung stattfindet. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 212—213° und gibt mit der gleichschmelzenden Ausgangssäure $C_{12}H_{18}O_6$ keine Schmelzpunktsdepression. Auch die Analysenwerte stimmen.

4,670 mg Subst. gaben	9,585 mg CO_2 und	3,02 mg H_2O
5,000 mg Subst. gaben	10,240 mg CO_2 und	3,20 mg H_2O
$C_{12}H_{18}O_6$	Ber. C 55,77	H 7,09%
	Gef. „ 55,98; 55,86	„ 7,24; 7,16%

Auch die tiefer schmelzenden Anhydride geben beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure die reine Säure $C_{12}H_{18}O_6$. Dabei zeigte es sich, dass die scharf bei etwa 182° schmelzenden Präparate schon beim Kochen mit Wasser ziemlich rasch in Lösung gehen, die unscharf schmelzenden dagegen mit Salzsäure erhitzt werden müssen.

Die aus dem bei etwa 230° schmelzenden Anhydrid regenerierte Säure wurde nochmals ins Anhydrid verwandelt. Man konnte wieder in der gleichen Weise einen tiefer bei etwa 180° und einen bei etwa 220—230° schmelzenden Anteil isolieren. Letzterer wurde durch weitere Reinigung auf einen Schmelzpunkt von 228—230° gebracht. Die Analysenwerte (Mittel von je zwei Bestimmungen) desselben waren:

Gef. C 61,7	H 6,4%
-------------	--------

Nach einjährigem Aufbewahren in einem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Exsikkator waren die Analysenwerte praktisch unverändert:

Gef. C 61,6	H 6,3%
-------------	--------

Auch dieses Anhydrid lieferte wieder die bei 212—213° schmelzende Säure $C_{12}H_{18}O_6$ (Gef. C 55,76, H 7,03%).

Über Ester der Säure $C_{12}H_{18}O_6$.

Partielle Veresterung. 0,4 g reiner Säure vom Smp. 212 bis 213° wurden mit 20 cm³ 5-proz. methylalkoholischer Salzsäure 2 Stunden gekocht. Nach der Trennung in saure und neutrale Bestandteile wurden von letzteren 0,15 g und von den ersteren 0,2 g erhalten, die vollständig erstarren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol war der Schmelzpunkt bei 148—149°. Der Analyse nach liegt ein Dimethylester der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ (XVII) vor.

4,771 mg Subst. gaben	10,300 mg CO_2 und	3,46 mg H_2O
5,046 mg Subst. gaben	10,880 mg CO_2 und	3,56 mg H_2O
10,45 mg Subst. verbrauchten	1,823 cm ³ 0,02-n. Natronlauge	
$C_{14}H_{22}O_6$	Ber. C 58,7	H 7,7%
	Gef. „ 58,90; 58,84	„ 8,12; 7,91%
		Äquiv. Gew. 286
		„ „ 286

Trimethylester. Um zu sehen, ob der neutrale Ester der reinsten Säure nicht vielleicht doch in krystallisierter Form erhalten werden könne, wurde solcher über das Silbersalz mit Methyljodid hergestellt. Der Siedepunkt war scharf bei 133—134° (0,1 mm) und die Ausbeute betrug 85%. Auch bei langem Stehen bleibt die Substanz flüssig.

4,188 mg Subst. gaben 9,21 mg CO₂ und 3,00 mg H₂O

$C_{15}H_{24}O_6$	Ber. C 60,0	H 8,0%
	Gef. „ 59,98	„ 8,02%

*Einige Umsetzungen und Eigenschaften der Säuren $C_{11}H_{16}O_6$
und $C_{12}H_{18}O_6$.*

Schmelzpunkte. Wir hatten früher¹⁾ für die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ einen Schmelzpunkt von 224° und für die zweite einen solchen von 215—216° angegeben. Wiederholte Schmelzpunktsbestimmungen zeigten uns, dass die erhaltenen Werte sehr von der Art des Erhitzens abhängen. Um einen zuverlässigen Vergleich der verschiedenen Präparate zu ermöglichen, sind wir bei den Bestimmungen jetzt so vorgegangen, dass wir den benützten *Berl*-Block vor dem Einstecken des Schmelzpunktröhrchens auf etwa 20° unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz erhitzten und dann die Temperatur um 4° pro Minute steigerten. So findet man bei den reinsten Präparaten den in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkt von 218 bis 219° für die Säure $C_{11}H_{16}O_5$ bzw. 212—213° für die Säure $C_{12}H_{18}O_6$. Der Mischschmelzpunkt beider liegt dann bei etwa 203—205°. Die durch Ozonisation der Abietinsäure erhaltene Säure $C_{12}H_{18}O_6$ zeigt auch den Schmelzpunkt von 212—213° und gibt mit der durch Permanganatoxydation erhaltenen Säure keine Schmelzpunktsdepression.

Die Ursache der Empfindlichkeit der Säuren bei den Schmelzpunktsbestimmungen liegt in der leichten Wasserabspaltung. So spaltet z. B. die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ beim Schmelzpunkt innerhalb zwei Stunden 1 Mol Wasser ab. Kohlendioxyd oder andere Gase werden dabei nicht entwickelt. Das gebildete Anhydrid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 182—183°, war aber nicht analysenrein. Es siedet unter 12 mm unzersetzt bei etwa 200°. Durch Erhitzen mit Wasser liefert das Anhydrid die unveränderte Säure $C_{11}H_{16}O_6$.

Optische Aktivität. Sowohl die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ wie auch der bei 75° schmelzende Trimethylester sind in konzentrierter alkoholischer Lösung optisch inaktiv. Die Bestimmungen wurden im 20 cm-Rohr ausgeführt. Auch die mit Salzsäure auf 130° erhitzte Säure war inaktiv.

Die Säure $C_{12}H_{18}O_6$ zeigt in 4-proz. alkohol. Lösung $[\alpha]_D = -5^\circ$.

¹⁾ Helv. 8, 645 und 650 (1925).

Oxydationen der Säure $C_{12}H_{18}O_6$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure nach einer früher¹⁾ genau beschriebenen Arbeitsweise bleibt die Säure unverändert. Auch kurzes Erhitzen mit Salpetersäure von $d = 1,52$ verändert die Säure nicht. Bei längerem Erhitzen tritt weitgehender Abbau ein, wobei sich jedoch die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ nicht nachweisen liess. Erhitzen mit verdünnter alkalischer Permanganatlösung führt zu rascher Oxydation. Es entsteht ein Gemisch von Oxydationsprodukte, worunter Säure $C_{11}H_{16}O_6$ nicht aufgefunden werden konnte.

Verseifungsversuche bei Estern. Gearbeitet wurde nach der früher gegebenen Vorschrift²⁾ durch Kochen mit etwa 0,1-n. alkoholischer Natronlauge. Es wurde zunächst festgestellt, dass Camphersäure-dimethylester durch 24stündiges Kochen zu 52,4% und durch 3tägiges zu 54,2% verseift wird.

a) Trimethylester der Säure $C_{11}H_{16}O_6$.

0,2347 g Substanz wurden 22 Stunden mit 50 cm³ 0,0996-n. alkohol. Natronlauge gekocht. Zum Zurücktitrieren wurden 35,2 cm³ 0,1015-n. Salzsäure benötigt. Verseift waren somit 58% der Estergruppen. 0,2465 g Substanz wurden mit 50 cm³ Lauge wie oben 76 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren waren 30,22 cm³ Salzsäure nötig. Verseift waren 74% der Estergruppen.

b) Trimethylester der Säure $C_{12}H_{18}O_6$.

0,2707 g Substanz wurden wie oben mit 50 cm³ Lauge 22 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren waren 21,4 cm³ Salzsäure nötig. Verseift waren 104% der Estergruppen.

c) Dimethylester XII der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ (Smp. 119—120°).

0,3300 g Substanz wurden mit 50 cm³ der gleichen Lauge 22 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren waren 21,17 cm³ der Salzsäure nötig. Verseift bzw. neutralisiert waren 78% der Ester- und Carboxylgruppen. 0,3437 g Substanz wurden mit 50 cm³ der Natronlauge 33 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren waren 17,92 cm³ Salzsäure nötig. Verseift bzw. neutralisiert waren 84% der Ester- und Carboxylgruppen.

Dehydrierung der Säure $C_{11}H_{16}O_6$.

1,63 g der reinsten Säure wurden mit 5 g Selen in einer zusammengeschmolzenen Glasapparatur (ohne Kork- oder Gummiverbindungen), bestehend aus einem Kolben mit 75 cm hohem Steigrohr und einer auf -80° gekühlten Vorlage, 30 Stunden auf 300° erhitzt. Es tritt dabei bald ein tiefsiedendes Öl auf, das während der Operation teilweise in die Vorlage übergang. Der Rest desselben wurde durch Evakuieren und Erwärmen in die Vorlage überdestilliert. Durch Zusatz eines Körnchens Calciumchlorid wurde eine geringe Menge beigemengten Wassers aufgenommen. Das leichtflüssige farblose Öl wurde dann abgesssen und aus einem kleinen Kölbchen über Natrium destilliert. Der Siedepunkt liegt bei 130 bis 135° . Wie die Oxydation zeigt, liegt hier m-Xylol vor, das in etwa 25-proz. Ausbeute (= 0,19 g) entstanden war.

¹⁾ Helv. **8**, 635 (1925).

²⁾ Helv. **6**, 848 (1923).

Die 0,19 g des entstandenen Kohlenwasserstoffs wurden mit einer Lösung von 1,2 g Kaliumpermanganat und 0,2 g Natriumhydroxyd in 30 cm³ Wasser am Rückflusskühler gekocht; nach 3 ½ Stunden wurde nochmals 0,12 g Kaliumpermanganat zugefügt und noch 1 ½ Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde durch Zusatz von Schwefelsäure und Natriumbisulfit aufgearbeitet. Die sich dabei abscheidende farblose Fällung wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei etwa 300°, wobei teilweise Sublimation eintritt. Ein Vergleichspräparat von Isophtalsäure verhielt sich genau gleich. Die erhaltenen 0,10 g Säure (= 30% Ausbeute aus dem Kohlenwasserstoff) wurden mit Diazomethan verestert. Nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol schmilzt der Ester bei 67—68° und ändert den Schmelzpunkt bei nochmaligem Umlösen nicht. Eine Mischprobe mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Dimethylester synthetischer Isophtalsäure zeigt keine Depression.

4,368 mg Subst. gaben 9,875 mg CO₂ und 2,00 mg H₂O
 19,198 mg Subst. wurden 5 Stunden mit 2,5 cm³ 0,2-n. Natronlauge
 gekocht, wonach 0,991 cm³ davon verbraucht waren.
 C₁₀H₁₀O₄ Ber. C 61,8 H 5,1 % Äquiv. Gew. 98
 Gef. „ 61,66 „ 5,12% „ „ 97

Dehydrierung der Säure C₁₂H₁₈O₆.

4 g reiner Säure wurden mit 4,5 g Selen in dem oben beschriebenen Apparat zunächst 24 Stunden bei 300° und dann weitere 24 Stunden bei 340° dehydriert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther mit einer Widmer-Spirale abdestilliert. Nach zweimaligem Destillieren des erhaltenen gelblichen Öles über Natrium erhielt man 0,5 g (= 25% Ausbeute) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 167—171°, die den typischen Geruch des Hemellitols (1,2,3-Trimethylbenzol) hatte. Die Daten waren:

$d_4^{24} = 0,8824$, $n_D^{24} = 1,5058$, M_D Ber. für C₉H₁₂ $\bar{3} = 40,16$, Gef. 40,39
 Für reinstes Hemellitol gibt v. Auwers¹⁾ an: $d_4^{22} = 0,8913$, $n_D^{22} = 1,5117$
 3,674 mg Subst. gaben 12,08 mg CO₂ und 3,38 mg H₂O
 C₉H₁₂ Ber. C 89,92 H 10,08%
 Gef. „ 89,67 „ 10,29%

Eine zweite Dehydrierung, wobei 4 g der Säure mit 5,5 g Selen 10 Stunden auf 325—340° erhitzt wurden, wonach die Selenwasserstoffentwicklung beendet war, gab nur 0,3 g Hemellitol. Es scheint also das längere Dehydrieren bei tieferer Temperatur günstig zu sein.

Oxydation mit Chromsäure. Es wurde dazu nach einer Vorschrift gearbeitet, die G. Schultz²⁾ für die Oxydation des 1,2,4-Trimethylbenzols zu Trimellitsäure ver-

¹⁾ B. 58, 2816 (1925).

²⁾ B. 42, 3604 (1909).

wandte. 0,63 g des obigen Kohlenwasserstoffs (es wurde dazu ausser der oben erwähnten 0,5 g Hauptfraktion noch der Vor- und der Nachlauf benützt) wurden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 3,15 g Chromtrioxyd in 11 cm³ Eisessig und 1 cm³ Wasser allmählich in der Kälte versetzt. Nachdem alles zugefügt war, erhitzte man gelinde am Wasserbade, wobei die Chromsäure rasch verbraucht war. Die Aufarbeitung lieferte neben amorphen Produkten nur Spuren von Krystallen. Ein daraufhin mit reinem synthetischen Hemellitol¹⁾ analog durchgeführter Versuch ergab das gleiche Resultat. Es folgt also daraus, dass die für die Oxydation des 1,2,4-Trimethyl-benzols angegebene Vorschrift in unserem Falle unbrauchbar ist.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. Dazu wurde eine von W. Schultze²⁾ für die Oxydation des 1,2,4-Trimethyl-benzols angegebene Vorschrift verwendet. Nachdem wir uns zunächst an Hand von synthetischem Hemellitol überzeugt hatten, dass diese Vorschrift zur Oxydation desselben zur Tricarbonsäure gut verwendbar ist, gingen wir zur Oxydation des aus der Säure C₁₂H₁₈O₆ hergestellten Kohlenwasserstoffs über. 0,3 g desselben wurden mit einer Lösung von 2,7 g Kaliumpermanganat und 0,4 g Kaliumhydroxyd in 50 cm³ Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Schwefelsäure angesäuert und durch Zusatz von Natriumbisulfid entfärbt. Die klare Lösung wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Der feste Ätherrückstand wurde zunächst aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, das erhaltene Präparat gut getrocknet und dann nochmals aus einem Benzol-Acetongemisch umgelöst. Man erhielt so 0,12 g reiner Hemimellithsäure vom Smp. 194°, die mit einem bei derselben Temperatur schmelzenden Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression gibt. Die Säure wurde mit Diazomethan verestert. Der Trimethylester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus einem Benzol-Petroläthergemisch bei 101° und gab mit synthetischem Hemimellithsäure-trimethylester, der bei der gleichen Temperatur schmilzt, keine Depression des Schmelzpunktes.

4,108 mg Subst. gaben 8,60 mg CO₂ und 1,82 mg H₂O

8,027 mg Subst. verbrauchten bei 6-stündigem Kochen mit 2,5 cm³

0,2-n. alkohol. Natronlauge 0,467 cm³ derselben.

C₁₂H₁₂O₆ Ber. C 57,1 H 4,8 % Äquiv. Gew. 84,1

Gef. „ 57,10 „ 4,96% „ „ 85,8

*Elektrolyse des Dimethylesters XII der Säure C₁₁H₁₆O₆
vom Smp. 119—120°.*

Die Ausführung derselben verdanken wir Herrn Dr. M. Stoll. 0,2 g Natrium wurde in 35 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und nach dem Erkalten in einem Gusse zu 7 g der Dimethylestersäure gegeben. Die Salzkonzentration im Elektrolyten betrug so 7,3% und der Überschuss an freier Ester säure 4,62 g.

Das Elektrolysiergefäss bestand aus einem 70 cm³ fassenden weiten Reagenzglas, in dessen Boden zwei 4 cm lange Platindrähte

¹⁾ Das Präparat verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. v. Auwers.

²⁾ W. Schultze, A. 359, 143 (1908).

von 0,5 mm Durchmesser eingeschmolzen waren. Die Entfernung zwischen den beiden Platindrähten betrug 2 mm. Am oberen Ende des Reagensglases war ein seitlicher Tubus angebracht, worin ein Rückflusskühler befestigt war. Verschlossen wurde das Gefäß mit einem Korkstopfen mit Thermometer.

Die Elektrolyse dauerte bei einer Stromstärke von 0,8 A und einer Spannung von 40 Volt 1 Stunde. Die Temperatur der Lösung war 62°. Zur Aufarbeitung wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rest in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Erstere wogen 2,1 g und letztere 3,3 g. Die neutralen Anteile wurden durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegt, eine von 120—155° (11 mm) siedende (1,6 g) und eine vom Sdp. 200—220° (0,3 mm), die ebenfalls 1,6 g betrug. Es werden also etwa 45% der Di-estersäure im Sinne der *Kolbe*'schen Reaktion zu einem dimolekularen Produkt kondensiert.

Ortho-camphersäure-monoester (XIX) lieferte unter denselben Bedingungen nur Spuren von höhersiedenden Produkten.

Der bei 120—155° (11 mm) siedende Anteil wurde durch nochmalige Destillation in folgende drei Fraktionen zerlegt (12 mm):

- a) 120—122° b) 122—130° und c) 130—140°

Von jeder dieser Fraktionen wurde eine quantitative Verseifung ausgeführt.

a) 0,1221 g Subst. wurden mit 25 cm³ 0,1006-n. alkohol. Lauge 72 Stunden gekocht. Es wurde dann mit 0,1015-n. Salzsäure zurücktitriert, wobei zu beachten ist, dass man gegen Ende der Titration die Lösung etwa ½ Stunde stehen lassen muss, da die zunächst neutralisierte Lösung beim Stehen wieder alkalisch wird. Es wurden so 12,8 cm³ Salzsäure zum Zurücktitrieren benötigt. Danach berechnet sich ein Verbrauch von 2,2 Mol Alkali für ein Mol.-Gew. 226.

b) 0,3214 g Subst. wurden mit 50 cm³ der erwähnten Lauge 72 Stunden gekocht. Es wurde weiter wie unter a gearbeitet, wobei zum Zurücktitrieren 22,5 cm³ Salzsäure nötig waren. Danach berechnet sich ein Verbrauch von 1,84 Mol Alkali für ein Mol.-Gew. 226.

c) 0,2925 g Subst. wurden mit 50 cm³ der Lauge 96 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren wurden 25,5 cm³ Salzsäure benötigt, woraus sich ein Verbrauch von 1,85 Mol Alkali für ein Mol.-Gew. von 226 berechnet.

Von der hochsiedenden Fraktion (Sdp. 200—220°, 0,3 mm) wurden 0,3472 g mit 50 cm³ der obigen Lauge 96 Stunden gekocht. Fürs Zurücktitrieren waren 43,05 cm³ Salzsäure nötig, woraus sich ein Verbrauch von 2/3 Mol Lauge bei einem Mol.-Gew. von 450 (dimolekulares Produkt) berechnet.

Die Fraktionen a—c wurden dann vollständig verseift. Nach dem Entfernen des Alkohols isolierte man die Säure durch Extraktion der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Äther. Der erhaltene Extrakt krystallisiert nur langsam. Die zunächst ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Waschen mit Äther von den beigemengten öligen Anteilen befreit. Diese öligen Produkte geben bei monatelangem Stehen wieder eine beträchtliche Menge Krystalle, die noch nicht näher untersucht sind. Die erste Krystallisation wurde

aus einem Gemisch von Essigester und Benzol umkrystallisiert, wonach sie bei etwa 158—160° sintert und bei etwa 163—165° schmilzt. Weiteres zweimaliges Umlösen aus Essigester ändert den Schmelzpunkt nicht wesentlich. Führt man die Bestimmung in einem auf 150° vorgewärmten *Berl*-Block aus, so liegt der Schmelzpunkt bei etwa 163° (unter Gasentwicklung) (wohl Formel XIII).

5,131 mg Subst. gaben 11,370 mg CO₂ und 3,47 mg H₂O

5,081 mg Subst. gaben 11,240 mg CO₂ und 3,35 mg H₂O

C₁₀H₁₄O₄ Ber. C 60,57 H 7,12%

C₁₀H₁₆O₄ „ 59,98 „ 8,05%

Gef. „ 60,46; 60,35 „ 7,48; 7,38%

Ein Teil der Mikroanalysen wurde von Herrn Dr. *M. Furter* ausgeführt.

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, und Utrecht, Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

Höhere Terpenverbindungen XLIX¹⁾. Zur Kenntnis des Clovens

von **L. Ruzicka** und **D. T. Gibson**.

(27. III. 31.)

Beim Behandeln des Sesquiterpens Caryophyllen, das aus einem Gemisch bicyclischer Kohlenwasserstoffe besteht, mit sauren Agentien kann man nach verschiedenen Methoden zu einem tricyclischen Sesquiterpen bzw. einem Gemische solcher gelangen, das man als Cloven bezeichnet. Behandelt man das Caryophyllen mit hydratisierenden Mitteln, wie Eisessig in Gegenwart von Schwefelsäure²⁾ oder einem Gemisch von Äther und Schwefelsäure³⁾, so bildet sich das Cloven neben den beiden tricyclischen Alkoholen, dem α - und β -Iso-caryophyllen-alkohol. Das Cloven entsteht auch beim Behandeln von α -Iso-caryophyllen-alkohol mit Phosphorpentoxyd²⁾ und ferner aus Caryophyllen-dichlorhydrat und Chinolin. *Henderson, Mc Crone* und *Robertson*⁴⁾ zeigten vor kurzem, dass sich Cloven aus α -Iso-caryophyllen-alkohol auch beim Behandeln mit schwächeren Wasserabspaltungsmitteln, wie z. B. wasserfreier Oxalsäure, bildet; ebenso wurde von diesen Autoren Cloven erhalten aus dem flüssigen Caryophyllen-monochlorhydrat, das neben dem festen Dichlorhydrat entsteht. Da alle diese als Cloven bezeichneten Kohlenwasserstoffe,

¹⁾ XLVIII. Mitt. Helv. **14**, 545 (1931).

²⁾ *Wallach* und *Walker*, A. **271**, 288 (1892).

³⁾ *Asahina* und *Tsukamoto*, J. Pharm. Soc. Japan **1922**, No. 484, S. 1—4.

⁴⁾ Soc. **1929**, 1368.