

# Weitere Untersuchungen über die $\alpha$ -Elemol- und Elemonsäure

(V. Mitteilung)<sup>1</sup>

Von

HANS LIEB und MILOŠ MLADENOVIC

Aus den Medizinisch-chemischen Instituten der Universitäten  
in Graz und Zagreb

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1932)

Die nachfolgende Mitteilung hat den Zweck, die letzten Zweifel über die Zusammensetzung der  $\alpha$ -Elemolsäure aus Manila-Elemiaharz zu beseitigen, für welche wir in der II. Mitteilung die Bruttoformel  $C_{30}H_{48}O_3$  aufgestellt hatten. Zur Änderung der ursprünglich angegebenen Formel  $C_{27}H_{42}O_3$  wurden wir durch die Untersuchung verschiedener Derivate der Elemolsäure, insbesondere des Azetylproduktes, des Bromwasserstoff- und Bromadditionsproduktes, ferner auch durch die neuerliche Untersuchung der Elemonsäure und ihrer Derivate veranlaßt. Inzwischen haben auch RUŽICKA und Mitarbeiter unsere Bruttoformel bestätigt<sup>2</sup>.

## a) $\alpha$ -Elemolsäure.

Da die Analysen der Elemolsäure, wie wir sie aus dem Elemiaharz erhielten, trotz oftmaligen Umkristallisierens und obwohl der Schmelzpunkt dabei von dem in der Literatur angegebenen Wert  $215^\circ$  auf  $221^\circ$  (unkorr.) anstieg, mit der neuen Formel nicht in Einklang zu bringen waren, versuchten wir die Reinigung zwecks Abtrennung allfälliger Beimengungen<sup>3</sup> von anderen kohlenstoffärmeren Verbindungen über die *Azetyl- $\alpha$ -elemolsäure*, sowie über die *Bromhydro- $\alpha$ -elemolsäure* durchzuführen. Gleichzeitig wollten wir dabei feststellen, ob sich durch

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 228 (IV. Mitt.), bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1932, S. 656.

<sup>2</sup> Helv. chim. Acta, Vol. XV, 1932, S. 479 u. S. 681.

<sup>3</sup> Nachdem wir früher aus Manila-Elemiaharz die  $\gamma$ -Elemisäure vom Schmelzpunkt  $281^\circ$  und der Zusammensetzung  $C_{30}H_{50}O_3$  isoliert hatten (Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 69, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 69), gelang es neuerdings RUŽICKA und Mitarbeitern, eine weitere Harzsäure vom Schmelzpunkt  $218$ – $219^\circ$  und der Bruttoformel  $C_{30}H_{46}O_3$  zu isolieren, die sie  $\delta$ -Elemisäure nennen (Helv. chim. Acta, Vol. XV, 1932, S. 681).

diese Eingriffe Umlagerungen oder Spaltungen vollziehen. Die nach einem von uns früher beschriebenen Verfahren<sup>4</sup> dargestellte Azetyl- $\alpha$ -elemolsäure vom Schmelzpunkt 225° (unkorr.), deren Analysen sehr gut auf die Formel  $C_{30}H_{47}O_3 \cdot COCH_3$  stimmten, ließ sich mit Natriumalkoholat glatt verseifen, während mit Schwefelsäure auch noch andere Umsetzungen eintraten. Darüber werden wir in einer der nächsten Mitteilungen berichten. Das mehrmals umkristallisierte Verseifungsprodukt schmolz schließlich konstant bei 226° (unkorr.) und zeigte mit Ausnahme des etwas höheren Schmelzpunktes alle Eigenschaften, die wir an der aus dem Elemiharz direkt isolierten  $\alpha$ -Elemolsäure beobachten konnten. Nun stimmten auch die Analysen in einer lückenlosen Reihe auf die Formel  $C_{30}H_{48}O_3$ , die noch durch die Ergebnisse der Titration und der Molekulargewichtsbestimmung erhärtet wurden. In Azeton war ihr spezifisches Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -29.56^\circ$ , in Chloroform war  $[\alpha]_D = -21.8^\circ$ .

Es ergab sich für uns nun auch die Notwendigkeit, alle Derivate, die wir bisher aus der offenbar nicht absolut reinen  $\alpha$ -Elemolsäure gewonnen hatten, aus einer Säure darzustellen, die vorher über die Azetylverbindung gereinigt worden war.

Bei der Hydrierung nach dem von uns in der II. Mitteilung angegebenen Verfahren gab auch die gereinigte  $\alpha$ -Elemolsäure eine *Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure* vom Schmelzpunkt 238° (unkorr.), deren Analysen sofort auf die Formel  $C_{30}H_{50}O_3$  stimmten. In Alkohol war wie früher  $[\alpha]_D = -18.35^\circ$ .

Die Anlagerung von Bromwasserstoff an die über die Azetylverbindung gereinigte Elemolsäure lieferte eine *Bromhydro- $\alpha$ -elemolsäure* vom Schmelzpunkt 229° (unkorr.), während unser früher dargestelltes Produkt schon bei 224° schmolz. Die Analysen des aus Azeton umkristallisierten Produktes stimmten sehr gut auf die erwartete Formel  $C_{30}H_{49}O_3Br$ .

RUZICKA gibt in seiner jüngsten Veröffentlichung über die  *$\alpha$ -Elemolsäure*<sup>5</sup> für die nach unserem Verfahren hergestellte Bromhydro- $\alpha$ -elemolsäure den Schmelzpunkt 215—216° (unkorr.) an, der nach nochmaligem Umlösen aus Azeton auf 209—210° sank, woraus er schloß, daß die Substanz beim Umkristallisieren nicht besonders beständig zu sein scheine. Jedenfalls hatte er ein Gemisch in Händen, da auch seine Analysen gar nicht gut auf die

<sup>4</sup> Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 59 (II. Mitt.), bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 59.

<sup>5</sup> Helv. chim. Acta, Vol. XV, 1932, S. 690.

erwartete Formel stimmen. Wir können seiner Bemerkung über die Zersetzlichkeit der Bromhydro-elemolsäure nicht beistimmen. Mit wasserfreien Reagenzien und Lösungsmitteln und beim raschen Arbeiten mit dem Rohprodukte erhielten wir ein vollkommen einheitliches Produkt, dessen spezifische Drehung in Azeton  $[\alpha]_D = -15.6^\circ$  betrug. (Zum Unterschied vom HBr-Produkt aus nicht vorbehandelter Elemisäure, das wir früher als optisch inaktiv fanden.)

Aus Bromhydro-elemolsäure, die aus nicht vorbehandelter Elemisäure dargestellt wurde (F. P. 224°), wurde mit methylalkoholischer Kalilauge Bromwasserstoff wieder abgespalten. Das halogenfreie Produkt zeigte nach dem Umkristallisieren aus Azeton den konstanten Schmelzpunkt von 226° und wies alle Eigenschaften auf, die wir früher bei der  *$\alpha$ -Elemolsäure* ermittelt hatten. Sowohl die Elementaranalysen wie auch die Titration und Molekulargewichtsbestimmung stimmen ausgezeichnet auf die Formel  $C_{30}H_{48}O_3$ . Das daraus dargestellte *Azetylprodukt* zeigte den Schmelzpunkt von 225°, wie wir ihn auch früher für die Azetylemolsäure ermittelt hatten. Das Hydrierungsprodukt war identisch mit unserer *Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure* vom Schmelzpunkt 238°.

Die Anlagerung von Brom an die reine  *$\alpha$ -Elemolsäure* lieferte ein Dibromadditionsprodukt, das viel leichter zum Kristallisieren zu bringen war, als das von uns früher aus der nicht über die Azetylverbindung gereinigten Elemolsäure dargestellte Produkt. Die *Dibrom- $\alpha$ -elemolsäure* schmolz jetzt auch beträchtlich höher, bei 235°, und die Analysen stimmten sofort gut auf die erwartete Formel  $C_{30}H_{48}O_3Br_2$ , während das früher von uns dargestellte Dibromprodukt schon bei 207° schmolz und auch zu niedrige Bromwerte aufwies. Ihr spezifisches Drehungsvermögen wurde jetzt allerdings niedriger gefunden und betrug in Alkohol  $[\alpha]_D = -8.2^\circ$ , in Chloroform  $[\alpha]_D = -6.6^\circ$ . Aus der Dibromelemolsäure spalteten wir mit methylalkoholischer Kalilauge Bromwasserstoff ab und erhielten eine *Monobrom- $\alpha$ -elemolsäure*, die in allen Eigenschaften mit der von uns in der II. Mitteilung beschriebenen Verbindung übereinstimmte. Nur der Schmelzpunkt lag um 2° tiefer. Ruzicka hat in seiner letzten Veröffentlichung<sup>6</sup> diese Säure nach unserem Verfahren dargestellt und findet den Schmelzpunkt bei 282—283°. Auch seine Analysen stimmen gut auf die Formel  $C_{30}H_{47}O_3Br$ . Wir können der Behauptung Ruzickas<sup>8</sup> nicht

<sup>6</sup> Helv. chim. Acta, Vol. XV, 1932, S. 690.

beistimmen, „daß man es womöglich vermeiden sollte, zur Entscheidung von Bruttoformeln Verbindungen heranzuziehen, die durch Eintritt von Brom ins Kohlenstoffgerüst entstanden sind, da man kaum über deren Einheitlichkeit sicher sein könne“. Gerade die Bromverbindungen haben uns zur Aufstellung der richtigen Formel für die  $\alpha$ -Elemolsäure geführt. In zahlreichen anderen Fällen hat die Beschwerung des Moleküls durch Halogeneinführung für die Aufstellung der Summenformel wertvolle Dienste geleistet. Die Fälle, in denen die Methode versagt, ist sicher verschwindend klein gegenüber den Beispielen mit positivem Erfolg.

Schließlich wurde sowohl die über das Azetylprodukt gereinigte  $\alpha$ -Elemolsäure als auch die über das Bromwasserstoffadditionsprodukt gewonnene  $\alpha$ -Elemolsäure der Oxydation mit Chromsäure-Essigsäure unterworfen. Aus beiden Präparaten wurde die um 2 H-Atome ärmere  $\alpha$ -Elemonsäure vom Schmelzpunkt 274° bis 275° erhalten.

Aus allen diesen Feststellungen glauben wir doch den Schluß ziehen zu dürfen, daß die jetzt von uns untersuchte  $\alpha$ -Elemolsäure eine reine und einheitliche Substanz ist und daß ihr die Summenformel  $C_{30}H_{48}O_3$  zukommt. Eine Bestätigung erfährt diese Formel durch die Arbeiten von RUZICKA und Mitarbeitern, ferner auch durch A. WINTERSTEIN und G. STEIN<sup>7</sup>.

#### b) Elemonsäure und ihre Derivate.

Die Ketonnatur der von LIEB und SCHWARZL durch Oxydation mit Chromsäure aus  $\alpha$ -Elemolsäure erhaltenen  $\alpha$ -Elemonsäure wurde von K. H. BAUER und A. DIMOKOSTOULOS<sup>8</sup> durch Darstellung eines kristallisierten Oxims (F. P. 230—231°) eindeutig bewiesen. Fast gleichzeitig gelang es RUZICKA und Mitarbeitern<sup>9</sup>, das kristallisierte Oxim des Methylesters (F. P. 184°) darzustellen. Für beide Oxime stellten die Autoren Bruttoformeln auf, unter Zugrundelegung der seinerzeit von LIEB und SCHWARZL angegebenen Summenformel  $C_{27}H_{40}O_3$ . Die mitgeteilten Analysen stimmen auch gut auf die angenommene Formel. Inzwischen hat jedoch M. MLADENOVIC auf Grund der Analysen einer besonders sorgfältig gereinigten Elemonsäure, ferner auf Grund der Untersuchung einer hydrierten Elemonsäure sowie einer Bromhydro-elemonsäure

<sup>7</sup> Z. physiol. Chem. 208, 1932, S. 9.

<sup>8</sup> Arch. Pharmaz. 269, 1931, S. 218.

<sup>9</sup> Helv. chim. Acta, Vol. XIV, 1931, S. 818.

und der aus letzterer durch HBr-Abspaltung gewonnenen Elemonsäure den Beweis erbracht, daß auch dieses Oxydationsprodukt der  $\alpha$ -Elemolsäure 30 C-Atome enthält und der Formel  $C_{30}H_{46}O_3$  entspricht. Diese Feststellungen werden von RUZICKA und Mitarbeitern in zwei neueren Arbeiten<sup>10</sup> bestätigt. Für das Oxim der Elemonsäure gibt er jetzt auf Grund der Analysen und der Titrationen die Formel  $C_{30}H_{47}O_3N$  und den Schmelzpunkt von 236° an, für das aus reinem Methylester dargestellte Oxim die Formel  $C_{31}H_{49}O_3N$  und je nach der Kristallform, in der es sich ausscheidet, den Schmelzpunkt von 188° bzw. von 191° an.

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen verwendeten wir die über die Azetylverbindung gereinigte  $\alpha$ -Elemolsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäure erhielten wir die  $\alpha$ -Elemonsäure vom Schmelzpunkt 274—275°. Das nach den Angaben von BAUER und DIMOKOSTOULOS daraus dargestellte Oxim schmolz bei 236—237°; die Analysen stimmten sehr gut auf die Summenformel  $C_{30}H_{47}O_3N$ . In diesem Falle läßt sich die Elementaranalyse zur Entscheidung zwischen der Formel mit 27 C- und mit 30 C-Atomen gut verwerten, da der Unterschied im Kohlenstoffgehalt bereits 1·2% beträgt.

BAUER und DIMOKOSTOULOS geben weiter an, daß sich das Oxim der Elemonsäure mit Natriumamalgam zu einer Aminohydroelemisäure vom Schmelzpunkt 225° reduzieren lasse, die sich mit salpetriger Säure zu einer Dihydro- $\gamma$ -elemolsäure vom Schmelzpunkt 252° umsetze. Trotz mehrfacher Versuche unter genauer Einhaltung der angegebenen Arbeitsvorschrift konnten wir die Aminosäure nicht erhalten. Wir bekamen stets nur das Oxim vom Schmelzpunkt 236° zurück. Ebenso erfolglos waren unsere Versuche, das Oxim der Elemonsäure durch katalytische Reduktion mit Palladiumkohle zu reduzieren. Auch dabei ließ sich das Oxim unverändert zurückgewinnen. Ließen wir jedoch auf das Oxim in essigsaurer Lösung längere Zeit salpetrige Säure einwirken, so erhielten wir wieder die Elemonsäure vom Schmelzpunkt 275° und dem spezifischen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -66\cdot8^\circ$ .

MLADENOVIC berichtet in der III. Mitteilung<sup>11</sup> über die Hydrierung der Elemonsäure mittels Palladiumkohle in Eisessiglösung, wobei fast genau die zwei Kohlenstoffdoppelbindungen ent-

<sup>10</sup> l. c.

<sup>11</sup> Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 7, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 435.

sprechende Menge Wasserstoff verbraucht wurde. Diese Beobachtung, die auch von F. GSTIRNER<sup>12</sup> gemacht wurde, sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse führten damals zur Aufstellung der Summenformel  $C_{30}H_{50}O_3$  für die *hydrierte Elemonsäure*. Sie schmolz bei 293° und hatte in Chloroform ein spezifisches Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = -54.1^\circ$ . Inzwischen konnten wir jedoch feststellen, daß mit Chromsäure aus Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure von der Zusammensetzung  $C_{48}H_{50}O_3$  dasselbe Oxydationsprodukt vom Schmelzpunkt 293° zu erhalten ist und daß der Mischschmelzpunkt dieser Verbindung mit der hydrierten Elemonsäure keine Depression zeigt. Demnach kann die Annahme von MLADENOVIC, daß bei der Hydrierung der Elemonsäure 4 Wasserstoffatome angelagert werden, nicht zutreffen. Man erhält vielmehr eine *Dihydro- $\alpha$ -elemonsäure* von der Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}O_3$ . Im Kohlenstoffgehalt unterscheidet sich diese Säure von der Tetrahydro-säure nur um 0.34% und auch im Wasserstoffgehalt ist der Unterschied nur 0.4%. Die von MLADENOVIC mitgeteilten Kohlenstoffwerte sind tatsächlich auch durchwegs ein wenig höher und die Wasserstoffwerte etwas niedriger, als der Formel  $C_{30}H_{50}O_3$  entspricht. Sie stimmen fast ebenso gut auf die Formel  $C_{30}H_{48}O_3$ .

RUZICKA berichtet in seiner letzten Mitteilung über die Harzsäuren des Manila-Elemi<sup>13</sup> ebenfalls über ein mit Chromsäure aus Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure erhaltenes Oxydationsprodukt, für das er den Schmelzpunkt von 295—296° angibt. Die Analysen und die Titration stimmen genau auf die Formel  $C_{30}H_{48}O_3$ .  $[\alpha]_D$  beträgt allerdings  $-93.5^\circ$  in Chloroform. Es scheint, daß die von uns erhaltene Dihydro-elemonsäure mit dem Oxydationsprodukt von RUZICKA isomer ist, wofür besonders das verschiedene Drehungsvermögen spricht.

Wir stellen ferner sowohl von der durch Oxydation aus Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure gewonnenen Dihydro- $\alpha$ -elemonsäure als auch von der durch Hydrierung der Elemonsäure gewonnenen Hydro-säure kristallisierte *Oxime* dar, deren Analysen ebenfalls dafür sprechen, daß der Hydro-elemonsäure die Formel  $C_{30}H_{48}O_3$  zukommt. Die Oxime zeigen eine auffallende Schmelzpunktsdifferenz. Das eine schmilzt bei 231°, das andere bei 249°. Da auch das spez. Drehungsvermögen der beiden Oxime verschieden ist, liegen offenbar isomere Formen vor. Für das Oxim der Dihydro-elemon-

<sup>12</sup> Dissertation, Graz, 1929.

<sup>13</sup> Helv. chim. Acta, Vol. XV, 1932, S. 685.

säure aus Dihydro-elemolsäure war  $[\alpha]_D = -6.2^\circ$ ; für das der hydrierten Elemonsäure war  $[\alpha]_D = -126^\circ$ .

### Beschreibung der Versuche<sup>14</sup>.

#### Verseifung der Azetyl- $\alpha$ -elemolsäure.

12 g Azetyl-elemolsäure werden in etwa 60 cm<sup>3</sup> 4%igem Natriumalkoholat gelöst, 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten in etwa 700 cm<sup>3</sup> 2%ige Schwefelsäure gegossen. Der Niederschlag wird auf der Nutsche gründlich gewaschen und nach dem Trocknen aus Azeton umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren steigt schließlich der Schmelzpunkt auf 226°. Die Säure scheidet sich in breiten kurzen Nadeln aus; sie löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Pyridin in der Kälte und ist in Eisessig und Azeton in der Kälte schwer löslich. Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

|          |          |       |           |                 |     |         |                   |
|----------|----------|-------|-----------|-----------------|-----|---------|-------------------|
| 4.200 mg | Substanz | gaben | 12.195 mg | CO <sub>2</sub> | und | 3.90 mg | H <sub>2</sub> O  |
| 4.020 mg | „        | „     | 11.595 mg | CO <sub>2</sub> | „   | 3.77 mg | H <sub>2</sub> O  |
| 3.490 mg | „        | „     | 10.080 mg | CO <sub>2</sub> | „   | 3.36 mg | H <sub>2</sub> O  |
| 4.394 mg | „        | „     | 12.680 mg | CO <sub>2</sub> | „   | 4.20 mg | H <sub>2</sub> O. |

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> (456.4): C 78.90, H 10.60 %.

Gef.: C 79.19, 78.67, 78.77, 78.71; H 10.39, 10.49, 10.77, 10.70 %.

*Titration*: 4.935 mg Substanz, in 10 cm<sup>3</sup> neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchten (Phenolphthalein als Indikator) 1.08 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH. 5.990 mg Substanz verbrauchten unter denselben Bedingungen 1.30 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

Ber.: Mol.-Gew. 456.4.

Gef.: 457.46.

#### Spezifische Drehung.

a) In Azeton:  $\alpha = -0.29$ ,  $c = 0.981$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -29.56^\circ$ .

b) In Chloroform:  $\alpha = -0.56$ ,  $c = 2.111$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -21.8^\circ$ .

#### Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure.

0.5 g der über die Azetylverbindung gereinigten  $\alpha$ -Elemolsäure werden in 40 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol gelöst und mit 0.2 g Palladiumkohle bei Zimmertemperatur und einem Überdruck von 200 mm Hg 14 Stunden lange hydriert. Dann wird von der Palladiumkohle heiß filtriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingengt. Daraus scheidet sich das Hydroprodukt in farb-

<sup>14</sup> Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

losen Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren bei 238° schmelzen.

5·311 mg Substanz gaben 15·27 mg CO<sub>2</sub> und 5·23 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> (458·4). Ber. C 78·53, H 11·00 %.

Gef. C 78·41, H 11·02 %.

Spezifische Drehung:

In Alkohol:  $\alpha = -0·25$ ,  $c = 1·363$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -18·35^\circ$ .

### Bromhydro- $\alpha$ -elemolsäure.

2 g über die Azetylverbindung gereinigter Elemolsäure werden in 50 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und reines trockenes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, dann das Chloroform bei Zimmertemperatur verdampft und der gelblich gefärbte Rückstand mit kaltem Azeton mehrmals gewaschen. Der fast farblose Rückstand wird aus Azeton mehrmals umkristallisiert; die in farblosen Nadeln kristallisierende Substanz schmilzt bei 229°.

4·486 mg Substanz gaben 11·02 mg CO<sub>2</sub> und 3·54 mg H<sub>2</sub>O.

6·202 mg „ „ 1·163 cm<sup>3</sup> 0·01 n-NaOH.<sup>15</sup>

5·450 mg „ „ 1·028 cm<sup>3</sup> 0·01 n-NaOH.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>Br (537·3). Ber. C 67·00, H 9·19, Br 14·87 %.

Gef. C 67·00, H 8·83, Br 14·99, 15·07 %.

Spezifische Drehung.

a) In Azeton:  $\alpha = -0·21$ ,  $c = 1·346$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -15·6^\circ$ .

b) In Alkohol:  $\alpha = -0·15$ ,  $c = 1·080$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -13·9^\circ$ .

### $\alpha$ -Elemolsäure aus Bromhydro- $\alpha$ -elemolsäure.

4 g Bromhydro- $\alpha$ -elemolsäure werden in 40 cm<sup>3</sup> alkoholischer Kalilauge (25 g KOH + 100 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH) gelöst, 15 Minuten auf dem Wasserbade gekocht und die Lösung darauf in  $\frac{1}{2}$  l 3%ige Schwefelsäure gegossen. Der Niederschlag wird auf der Nutsche sorgfältig gewaschen und nach dem Trocknen aus Azeton umkristallisiert. Die in farblosen Kristallnadeln erhaltene Substanz schmilzt bei 226° und zeigt alle Eigenschaften der  $\alpha$ -Elemolsäure.

4·415 mg Substanz gaben 12·77 mg CO<sub>2</sub> und 4·22 mg H<sub>2</sub>O

5·108 mg „ „ 14·74 mg CO<sub>2</sub> „ 4·81 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78·90, H 10·60 %.

Gef. C 78·88, 78·70; H 10·70, 10·53 %.

Spezifische Drehung.

a) In Azeton:  $\alpha = -0·18^\circ$ ,  $c = 1·068$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -17·25^\circ$ .

b) In Chloroform:  $\alpha = -0·22^\circ$ ,  $c = 1·974$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -11·15^\circ$ .

<sup>15</sup> Methode nach ZACHERL-KRAINICK, Mikrochemie, 11, 1932, S 61.

Die spezifische Drehung der aus Bromhydro-elemolsäure dargestellten  $\alpha$ -Elemolsäure wurde geringer gefunden als bei der aus dem Azetylprodukt dargestellten Elemolsäure. Da infolge der Schwerlöslichkeit der meisten Verbindungen nur Lösungen von geringer Konzentration optisch untersucht werden konnten und außerdem die spez. Drehung in den meisten Fällen klein ist, so bewirken kleine Ablesefehler von einigen Hundertel Grad schon beträchtliche Schwankungen in der spez. Drehung.

Die durch Bromwasserstoffabspaltung erhaltene  $\alpha$ -Elemolsäure vom Schmelzpunkt  $226^\circ$  wird nach dem von uns früher angegebenen Verfahren (II. Mitt.) azetyliert und gibt aus Azeton kristallisiert ein bei  $225^\circ$  schmelzendes Produkt. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus Elemisäure dargestellten *Azetylprodukt* liegt nicht niedriger.

4.798 mg Substanz verbrauchten bei der Azetylbestimmung nach PREGL-SOLTYS  $0.87 \text{ cm}^3$ ,  $0.01 \text{ n-NaOH}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_4$  (498.4). Ber.  $\text{COCH}_3$  8.63%.  
Gef. 7.80%.

#### D i b r o m - $\alpha$ - e l e m o l s ä u r e.

Die Bromanlagerung an die über die Azetylverbindung gereinigte  $\alpha$ -Elemolsäure erfolgte genau nach der in der II. Mitteilung gegebenen Vorschrift. Die Reindarstellung aus der Chloroform- oder Benzollösung durch Fällung mit Petroläther gelingt viel leichter. Es läßt sich auch Azeton als Lösungsmittel sehr gut verwenden, da das Dibromid darin in der Kälte verhältnißmäßig schwer löslich ist. F. P. =  $235^\circ$ .

4.922 mg Substanz gaben  $10.66 \text{ mg CO}_2$  und  $3.34 \text{ mg H}_2\text{O}$

5.123 mg       "       "        $1.679 \text{ cm}^3$   $0.01 \text{ n-NaOH}$

5.953 mg       "       "        $1.923 \text{ cm}^3$   $0.01 \text{ n-NaOH}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{Br}_2$  (616.22). Ber. C 58.41, H 7.85, Br 25.95%.  
Gef. C 59.07, H 7.59, Br 26.19, 25.82%.

#### Spezifische Drehung.

a) In Äthylalkohol:  $\alpha = -0.10^\circ$ ,  $c = 1.226$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{200} = -8.16^\circ$ .

b) In Chloroform:  $\alpha = -0.22^\circ$ ,  $c = 3.323$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{200} = -6.62^\circ$ .

Die spezifische Drehung in Chloroform ist bedeutend geringer als bei der in der II. Mitteilung beschriebenen Dihydrosäure. Damals fanden wir  $[\alpha]_D = -17.14^\circ$ .

#### M o n o b r o m - $\alpha$ - e l e m o l s ä u r e.

Aus der vorher erwähnten Dibrom- $\alpha$ -elemolsäure wird mit methylalkoholischer Kalilauge nach dem von uns in der II. Mitteilung beschriebenen Verfahren Bromwasserstoff abgespalten. Die

Säure schmilzt bei  $283^{\circ}$  und zeigt auch sonst alle Eigenschaften, die wir für das HBr-Abspaltungsprodukt in der II. Mitteilung angegeben haben.

5.898 mg Substanz gaben  $1.113 \text{ cm}^3$   $0.01 \text{ n-NaOH}$

5.932 mg „ „  $1.123 \text{ cm}^3$   $0.01 \text{ n-NaOH}$

5.918 mg „ „  $1.092 \text{ cm}^3$   $0.01 \text{ n-NaOH}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{Br}$  (535.3). Ber. Br 14.93%.

Gef. Br 15.08, 15.13, 14.75%.

### $\alpha$ -Elemonsäure.

2.8 g der über die Azetylverbindung gereinigten  $\alpha$ -Elemolsäure werden nach dem in der III. Mitteilung von MLADENOVIC angegebenen Verfahren oxydiert. Das erhaltene Oxydationsprodukt schmilzt bei  $274$ — $275^{\circ}$  und ist mit der  $\alpha$ -Elemonsäure identisch.

4.887 mg Substanz gaben  $14.17 \text{ mg CO}_2$  und  $4.33 \text{ mg H}_2\text{O}$

4.265 mg „ „  $12.37 \text{ mg CO}_2$  und  $3.87 \text{ mg H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$  (454.37). Ber. C 79.23, H 10.20%.

Gef. C 79.08, 79.10; H 9.92, 10.15%.

### Spezifische Drehung.

In Chloroform:  $\alpha = -0.46^{\circ}$ ,  $c = 0.6822$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{210} = -67.43^{\circ}$ .

In gleicher Weise wird die aus Bromhydro-elemolsäure durch HBr-Abspaltung gewonnene  $\alpha$ -Elemolsäure oxydiert. Schmelzpunkt des Oxydationsproduktes =  $274$ — $275^{\circ}$ . Der Mischschmelzpunkt mit dem vorher beschriebenen Oxydationsprodukt gibt keine Depression. Die Substanz zeigt auch alle Eigenschaften, die wir für die Elemonsäure früher festgestellt hatten.

### Spezifische Drehung.

In Chloroform:  $\alpha = -0.76^{\circ}$ ,  $c = 1.137$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{210} = -66.85^{\circ}$ .

### Oxim der $\alpha$ -Elemonsäure.

Aus der vorher erwähnten Elemonsäure vom Schmelzpunkt  $274^{\circ}$  wird nach den Angaben von K. H. BAUER und DIMOKOSTOULOS das Oxim dargestellt. Es schmilzt bei  $236$ — $237^{\circ}$ .

4.929 mg Substanz gaben  $13.88 \text{ mg CO}_2$  und  $4.44 \text{ mg H}_2\text{O}$

5.527 mg „ „  $15.51 \text{ mg CO}_2$  und  $5.03 \text{ mg H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{N}$  (469.39). Ber. C 76.70, H 10.10%.

Gef. C 76.80, 76.53; H 10.08, 10.18%.

### Spezifische Drehung.

In Chloroform:  $\alpha = -0.76^{\circ}$ ,  $c = 0.674$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{150} = -112.8^{\circ}$ .

### Versuch zur Reduktion des Oxims der Elemonsäure.

Da uns die Reduktion des Oxims mit Natriumamalgam nach der Vorschrift von BAUER und DIMOKOSTOULOS nicht gelang und wir dabei stets das Oxim zurückerhielten, versuchten wir die katalytische Reduktion mit Palladiumkohle und Wasserstoff: 0.9 g Oxim, in 100 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol gelöst, werden unter Verwendung von 0.3 g Palladiumkohle bei einem Überdruck von 200 mm Hg bei Zimmertemperatur so lange hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr feststellbar ist. Hydrierungsdauer 36 Stunden. Aus der Lösung scheidet sich nach Entfernung der Palladiumkohle eine Substanz in langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 236° aus, die mit dem Oxim identisch ist.

### Oxydation der Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure.

5.6 g Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure werden in 60 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und zu der auf 70° erwärmten Lösung eine auf 60° erhitzte Chromsäure-Eisessiglösung (2 g CrO<sub>3</sub> in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig) langsam zugesetzt. Die grüne Lösung wird in Wasser gegossen, der erhaltene Niederschlag abgenutscht, gewaschen, getrocknet und aus Azeton umkristallisiert. Das Produkt schmilzt schließlich bei 293°. Der Mischschmelzpunkt mit einer durch katalytische Hydrierung von Elemonsäure erhaltenen Hydroelemonsäure ergab keine Depression. Auch die Farbenreaktionen waren dieselben.

4.800 mg Substanz gaben 13.84 mg CO<sub>2</sub> und 4.26 mg H<sub>2</sub>O

4.548 mg       "       "       13.14 mg CO<sub>2</sub>       "       4.23 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.90, H 10.60%.

Gef. C 78.64, 78.80; H 9.93, 10.41%.

### Spezifische Drehung.

In Chloroform:  $\alpha = -0.35^\circ$ ,  $c = 0.6678$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -52.4^\circ$ .

(In der III. Mitteilung wurde für die hydrierte Elemonsäure  $[\alpha]_D = -54.7^\circ$  gefunden.)

### Oxim des Oxydationsproduktes der Dihydroelemolsäure.

2 g der oxydierten Dihydroelemolsäure werden in Alkohol gelöst, 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser und 3 g geschmolzenes Natriumazetat in Wasser zugesetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen,

der Niederschlag filtriert, getrocknet und aus Azeton bis zum konstanten Schmelzpunkt von  $249^{\circ}$  umkristallisiert.

4·533 *mg* Substanz gaben 12·65 *mg* CO<sub>2</sub> und 4·13 *mg* H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 76·37, H 10·48%.

Gef. C 76·11, H 10·19%.

#### Spezifische Drehung.

In Chloroform:  $\alpha = -0\cdot07^{\circ}$ ,  $c = 1\cdot137$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{190} = -6\cdot16^{\circ}$ .

In gleicher Weise wurde aus der durch katalytische Hydrierung der Elemonsäure erhaltenen Dihydroelemonsäure ein Oxim dargestellt und abwechselnd aus Alkohol und Azeton umkristallisiert. Dieses Oxim schmolz schließlich bei  $231^{\circ}$ .

4·486 *mg* Substanz gaben 12·53 *mg* CO<sub>2</sub> und 4·17 *mg* H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O<sub>3</sub>N (471·39). Ber. C 76·37, H 10·48%.

Gef. C 76·18, H 10·40%.

#### Spezifische Drehung.

In Chloroform:  $\alpha = -1\cdot90^{\circ}$ ,  $c = 1\cdot507$ ,  $l = 1$ ,  $[\alpha]_D^{200} = -126\cdot1^{\circ}$ .