

Polyterpene und Polyterpenoide LXIX¹⁾.

Zur Kenntnis der Harzsäuren des Manila-Elemi

von L. Ruzicka, E. Eichenberger, M. Furter, M. W. Goldberg
und R. L. Wakeman.

(2. IV. 32.)

Der krystallisierte Hauptbestandteil der Harzsäuren des Manila-Elemi ist die α -Elemolsäure²⁾, der von *Tschirch* und *Cremer*³⁾ die Formel $C_{35}H_{56}O_4$ und später von *Lieb* und *Schwarzl*⁴⁾ $C_{27}H_{42}O_3$ erteilt wurde, wclch letztere sowohl von *Bauer* und *Dimokostoulos*⁵⁾, wie auch von *Ruzicka*, *Hosking* und *Wick*⁶⁾ bestätigt wurde. Vor kurzem haben *Lieb* und *Mladenovic*⁷⁾ sowie *Mladenovic*⁸⁾ allein gezeigt, dass einige Derivate der α -Elemolsäure eine Zusammensetzung aufweisen, die der Formel $C_{30}H_{48}O_3$ für die α -Elemolsäure entsprechen. *Ruzicka* und *Furter*⁹⁾ fanden dann tatsächlich für die von *R. L. Wakeman* gründlich gereinigte α -Elemolsäure vom Smp. 218—219⁰ (nicht korr.) diese Zusammensetzung, sowohl auf Grund der Analyse wie auch der Titration¹⁰⁾. Die Säure der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_3$ schmilzt dagegen etwa 2—3⁰ tiefer.

Diese Tatsachen zwingen dazu, die Methoden und die Resultate, die zur Ermittlung der Bruttoformel der α -Elemolsäure und ihrer Derivate dienen, einer gründlichen Kritik zu unterziehen.

Da alle unsere Analysenwerte durch Kontrollbestimmungen sichergestellt sind, so muss der Mindergehalt von ca. 0,6% C und 0,4% H der Präparate der α -Elemolsäure vom Smp. 215—216⁰ und ihrer Derivate auf die Beimengung einer schwer abzutrennenden sauerstoffreicheren Verbindung zurückzuführen sein, deren Isolierung in krystallisierter Form bisher noch nicht gelungen ist. *Mladenovic* und *Lieb*¹¹⁾ konnten dagegen im Manila-Elemi eine neue Säure $C_{30}H_{50}O_3$ isolieren, die sie γ -Elemolsäure nannten, und die bei 281⁰ schmilzt und eine bei 180⁰ schmelzende Acetylverbindung liefert. Wir haben ferner bei einer fraktionierten Krystallisation des rohen Harz-

¹⁾ LXVIII. Mittlg. Helv. 15, 634 (1932).

²⁾ Wir werden künftig ausschliesslich diese Bezeichnung anstatt „Elemisäure“ gebrauchen. ³⁾ Arch. Pharm. 240, 298 (1902).

⁴⁾ M. 45, 51 (1924).

⁷⁾ M. 58, 59 (1931).

⁵⁾ Arch. Pharm. 269, 218 (1931).

⁸⁾ M. 59, 7, 228 (1932).

⁶⁾ Helv. 14, 811 (1931).

⁹⁾ Helv. 15, 472 (1932).

¹⁰⁾ Das von *Lieb* und *Schwarzl* durch Titration ermittelte Mol.-Gew. (= 433,4) der unreinen Elemolsäure der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_3$ vom Smp. 215—216⁰ liegt ziemlich genau zwischen dem der Formel $C_{27}H_{42}O_3$ (= 414,3) und $C_{30}H_{48}O_3$ (= 456,4) entsprechenden.

¹¹⁾ M. 58, 69 (1931).

säuregemisches aus Manila-Elemi eine andere, bisher unbekannte Säure der Zusammensetzung $C_{30}H_{46}O_3$ vom Smp. 218—219° aufgefunden, die sich in der Krystallgestalt deutlich von der α -Elemolsäure unterscheidet und mit derselben gemischt eine Schmelzpunktsdepression um etwa 10° erleidet. Der Methylester der neuen Säure gibt mit Methylmagnesiumjodid zum Unterschied von den Estern der α -Säure kein Methan, woraus also folgt, dass das dritte Sauerstoffatom in Form einer Keto- oder Äthergruppe gebunden sein muss. Wir haben diese Säure daher vorläufig als δ -Elemisäure bezeichnet.

Auf Grund der ganzen Vorgeschichte drängt sich die Frage auf, ob nun die Bruttoformeln dieser Säuren wirklich endgültig entschieden sind und ferner ob die Säuren tatsächlich einheitlich sind. Da auch die bei sorgfältigstem Arbeiten gewonnenen Analysenwerte kaum Sicherheit bieten zur Unterscheidung zwischen den benachbarten Homologen¹⁾, so bleibt die letzte Entscheidung der Bestimmung des Molekulargewichtes durch Titration vorbehalten, für das im allgemeinen eine Abweichung von etwa ± 4 von der Theorie erlaubt sein dürfte. Unsere Werte für die α - und die δ -Säure entsprechen dieser Forderung, weniger dagegen die Titrationswerte der γ -Säure (470,9 und 467,3) von *Mladenovic* und *Lieb*, die sich mehr dem Molekulargewicht des höheren Homologen $C_{31}H_{52}O_3$ (= 472,4) nähern²⁾.

Für die Einheitlichkeit der von uns untersuchten beiden Säuren möchten wir aber dennoch keine Gewähr übernehmen. Die Schmelzpunkte liegen zwar innerhalb etwa 1—2°. Weniger scharf ist dagegen der Schmelzpunkt der mit Diazomethan bereiteten Methylester. Derjenige der δ -Säure sintert bei 105° und schmilzt bei etwa 111 bis 112°. Oftmaliges Umlösen änderte an diesem Verhalten nichts. Noch weniger scharf schmilzt der Methylester der α -Säure. Auch bei wiederholtem Umlösen sintert er schon etwa 10° unterhalb des Schmelzpunktes, der nicht einmal konstant bleibt, sondern bei verschiedenen Krystallisationen um 130° herum schwankt. Da die Analysen der Ester genau auf die aus den Säuren abgeleiteten Formeln stimmen, so wäre in erster Linie daran zu denken, dass man es mit Gemischen von Isomeren zu tun hat³⁾, deren Vorliegen auch bei wesentlich schärferem Schmelzpunkt in der Reihe der höheren Terpenverbindungen nie völlig ausgeschlossen werden kann. Die Verhältnisse dürften hier im allgemeinen ähnlich liegen, wie bei den

¹⁾ Die Unterschiede in den Prozentzahlen sind dabei etwa 0,2.

²⁾ Wir möchten allerdings den bisher veröffentlichten Werten der von *Lieb* und Mitarbeitern sowie von *Mladenovic* ausgeführten Titrations der Elemolsäure und ihrer Derivate keinen entscheidenden Wert beimessen, da sie anscheinend nicht mit der für solche Zwecke nötigen Sorgfalt ausgeführt sind. Diese Werte stimmen auch meistens schlecht mit den aus den Analysen sich ergebenden Formeln überein.

³⁾ Wir sind damit beschäftigt, an Hand einer grösseren Menge von α -Elemolsäuremethylester eine Trennung des Gemisches zu versuchen.

flüssigen Terpengemischen. Als Stütze für diese Anschauung dienen auch unsere Befunde beim Eudesmol und noch nicht veröffentlichte Beobachtungen bei verschiedenen anderen Sesqui- und Polyterpenen.

Der Methylester der α -Elemolsäure siedet im Hochvakuum sehr scharf und liefert, wenn auch erst nach oftmaligem Umkrystallisieren ein scharf und konstant bei 144—145° schmelzendes Produkt der erwarteten Zusammensetzung $C_{31}H_{50}O_3$, das aus dem ursprünglichen Estergemisch durch Isomerisierung bei der Destillation entstanden ist. Die Analysenwerte des früher von uns untersuchten amorphen Estergemisches der Elemisäure, das nur durch Destillation gereinigt war, stimmte auf die Formel $C_{28}H_{44}O_3$. Noch wesentlich niedriger waren die von *Lieb* und *Schwarzl* beim undestillierten Methylester erhaltenen Werte, die wohl auf die Beimengung von Autoxydationsprodukten hindeuten.

Beim Äthylester der α -Elemolsäure sieht man sogar, dass die Analysenwerte nicht immer mit dem Schmelzpunkt eines Präparates parallel gehen. Wir haben den von uns früher bereiteten, nur durch Destillation gereinigten Äthylester der Elemisäure, der auf die Formel $C_{29}H_{46}O_3$ stimmte und bei langem Stehen allmählich krystallisierte, durch Umkrystallisieren gereinigt. Ein nach oftmaligem Umlösen erhaltenes, gut krystallisiertes Präparat vom Smp. 127 bis 128° (völlig klar erst bei 134°) gab wieder auf $C_{29}H_{46}O_3$ stimmende Analysenwerte. Erst nochmaliges Destillieren und Zerlegen in zwei Fraktionen lieferte bei wiederholtem Umkrystallisieren des von 263—265° (0,3 mm) siedenden Anteils, ein bei 132,5—134° schmelzendes Präparat der richtigen Zusammensetzung $C_{32}H_{52}O_3$. Die gleiche Zusammensetzung wies auch das aus dem bis 270° siedenden Nachlauf durch nur zweimaliges Umkrystallisieren hergestellte, bei etwa 123—125° unscharf schmelzende Präparat auf. Die Molekularrefraktionen beider letztgenannten Präparate sprechen für die Anwesenheit zweier Kohlenstoffdoppelbindungen in Übereinstimmung mit unseren früheren Befunden bei den Estern, deren Analysen der Säureformel $C_{27}H_{42}O_3$ entsprachen. Auch die Molekularrefraktion des Methylesters der δ -Elemisäure stimmt für zwei Doppelbindungen.

Wir haben ferner einige der Derivate, die *Lieb* und *Mladenovic* zur Aufstellung der Formel $C_{30}H_{45}O_3$ für die α -Elemolsäure führten, nach deren Angaben hergestellt und untersucht. Bei der Acetylemolsäure sowie der durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Elemolsäure-dibromid gewonnenen Bromsäure stimmten unsere Analysenresultate gut mit den angegebenen überein. Die durch Bromwasserstoffanlagerung an die Elemolsäure entstehende Verbindung zeigte dagegen ein abweichendes Verhalten und erwies sich deutlich als ein Gemisch. Wir haben schon wiederholt darauf hingewiesen, dass man es womöglich vermeiden sollte, Verbindungen, die durch

Eintritt von Brom ins Kohlenstoffgerüst entstanden sind, zur Entscheidung von Bruttoformeln heranzuziehen, da man kaum über deren Einheitlichkeit sicher sein kann.

Interessant liegen auch die Verhältnisse bei der durch Oxydation der α -Elemolsäure mit Chromsäure erhaltlichen α -Elemonsäure. *Lieb* und *Schwarzl* sowie *Bauer* und *Dimokostoulos* geben für ein bei 274° schmelzendes Präparat Analysenwerte an, die der Formel $C_{27}H_{40}O_3$ entsprechen. Unsere Elemonsäure der gleichen Zusammensetzung besass den Smp. 265° und lieferte uns jetzt bei wiederholtem weiteren Umkrystallisieren ein konstant bei 276° schmelzendes Präparat, dessen Analyse und Titration genau auf die Formel $C_{30}H_{46}O_3$ stimmten. Das von *Mladenovic*¹⁾ kürzlich beschriebene Präparat mit den gleichen Analysenwerten²⁾ schmolz auch bei 274° . Da es sich in allen Fällen um unkorrigierte Schmelzpunkte handelt, so könnte den Präparaten von *Lieb* und *Schwarzl* sowie von *Bauer* und *Dimokostoulos* eine Verunreinigung, die wohl die Analysenwerte, aber nicht den Schmelzpunkt beeinflusste, beigemischt gewesen sein.

Bauer und *Dimokostoulos* hatten ein bei 230 — 231° schmelzendes Oxim der Elemonsäure von der Zusammensetzung $C_{27}H_{41}O_3N$ beschrieben, während *Lieb* und uns früher die Gewinnung desselben nicht gelang. Wie uns verschiedene Versuche (auch bei andern verwandten Ketosäuren) zeigten, liegen die Ursachen des früheren Misslingens darin, dass wir in wasserfreier Lösung arbeiteten. Man kann bei gewissen Ketosäuren nur dann eine glatte Oximierung erreichen, wenn man wässrig-alkoholische Lösung anwendet. Wir haben jetzt so aus unserer α -Elemonsäure vom Smp. 276° ein bei 236° schmelzendes Oxim der richtigen Zusammensetzung $C_{30}H_{47}O_3N$ gewinnen können.

Ein weiteres Beispiel, wie wenig ausschlaggebend der Schmelzpunkt für die Beurteilung der Reinheit eines Elemonsäure-derivates sein kann, bietet auch der Methylester der Elemonsäure. Wir analysierten früher ein bei $146,5$ — 147° schmelzendes Präparat, das die Zusammensetzung $C_{28}H_{42}O_3$ aufwies, und krystallisierten jetzt dasselbe wiederholt um. Man erhielt schliesslich ein bei 160 — 161° schmelzendes Produkt mit unveränderten Analysenwerten. Dagegen konnten wir aus reiner α -Elemonsäure einen nur wenig höher, bei etwa 162° , schmelzenden Methylester gewinnen, dessen Analyse und Titration der erwarteten Zusammensetzung $C_{31}H_{48}O_3$ entsprachen. Bemerkenswert ist die Molekularrefraktion dieses Esters, die nur einer Kohlenstoffdoppelbindung entsprach. Es muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben zu entscheiden, ob dieser Ester tatsächlich nur einfach ungesättigt ist.

¹⁾ M. 59, 7 (1931).

²⁾ Die Werte der Titration weichen auch hier stark von der Theorie ab (Gef. 434,5 und 446,3, Ber. 454,4).

Die Analysenwerte der aus den verschiedenen Elemensäuremethylestern hergestellten Oxime standen mit denen der zugehörigen Ester im Einklang. Wir hatten früher ein bei 184° schmelzendes Oxim des Elemensäure-methylesters beschrieben. Dasselbe wurde nochmals umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert und scharf blieb. Die Analysen entsprachen wieder der damals gefundenen Zusammensetzung $C_{23}H_{43}O_3N$. Aus reinem α -Elemensäure-methylester $C_{31}H_{49}O_3$ vom Smp. 162° war dagegen leicht ein bei 188° schmelzendes Oxim der Zusammensetzung $C_{31}H_{49}O_3N$ zu erhalten.

Durch Oxydation mit Chromsäure des von uns beschriebenen Gemisches der Hydrierungsprodukte der α -Elemensäure¹⁾ und oftmalige fraktionierte Krystallisation des entstandenen Produktes isolierten wir eine konstant bei 295—296° schmelzende Dihydro- α -elemensäure, deren Analyse und Titration genau auf die erwartete Formel $C_{30}H_{48}O_3$ stimmten. $[\alpha]_D$ war $-93,5^{\circ}$ (in Chloroform). Im Gegensatz dazu erhielten *Bauer* und *Dimokostoulos* durch katalytische Hydrierung ihrer Elemensäure eine bei 264—265° schmelzende Dihydro-elemensäure der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_3$, während *Mladenovic*²⁾ durch Hydrierung der reinen α -Elemensäure eine Hydrosäure der Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O_3$ (Smp. 293°) gewann, die keine Acetylverbindung lieferte, also vielleicht beide ursprünglich in der Elemensäure anwesenden Doppelbindungen in hydriertem Zustande enthält. Diese Säure unterscheidet sich von der unsrigen vom Smp. 295—296° deutlich durch ihr $[\alpha]_D = -54,7^{\circ}$ (in Chloroform).

Experimenteller Teil³⁾.

Über die Trennung und die Reindarstellung der α -Elemensäure und der δ -Elemensäure.

1 kg eines durch einmaliges Umlösen aus wässrigem Aceton von den amorphen Anteilen befreiten Harzsäuregemisches aus Manilalemi, dessen Schmelzpunkt oberhalb 200° lag, wurde aus einem Gemische von 19 Liter Aceton und 2 Liter Wasser umkrystallisiert. Nach dem Erkalten erhielt man 280 g eines bei 214—216° schmelzenden Anteils. Aus den Mutterlaugen wurden 3 Liter abdestilliert, wonach 240 g eines Anteiles vom Smp. 210—213° auskrystallisierten. Ein weiteres Abdestillieren von 4,5 Liter der Mutterlauge führte zur Abscheidung von 260 g bei 210—212° schmelzender Krystalle. Nachdem schliesslich das Aceton soweit wie möglich am Dampfbade abdestilliert wurde, erhielt man noch 210 g eines unscharf von etwa 180—200° schmelzenden Gemisches. Diese vier Fraktionen

¹⁾ Auf dasselbe wollen wir im Zusammenhange mit der Abhandlung von *Mladenovic*, M. 59, 228 (1932), später nochmals zurückkommen.

²⁾ M. 59, 7 (1932).

³⁾ Alle Schmelzpunkte, auch wo nichts weiteres bemerkt ist, sind unkorrigiert.

unterwarf man einer systematischen fraktionierten Krystallisation nach dem „Dreieckschema“¹⁾, wobei man die erste Fraktion in $\sim 4500 \text{ cm}^3$ Aceton und 380 cm^3 Wasser löste und die anderen in entsprechenden Mengen der gleichen Lösungsmittel. Es wurde so etwa 350 mal umkrystallisiert, wobei man zuerst wässriges Aceton und dann Aceton allein benützte. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen der 6. Krystallisationsreihe waren z. B. $215\text{—}216^\circ$, $215\text{—}216^\circ$, $212,5\text{—}214^\circ$, $213\text{—}215^\circ$, $211\text{—}213^\circ$, $208\text{—}210^\circ$, $195\text{—}199^\circ$, $150\text{—}160^\circ$, $125\text{—}135^\circ$. Die Fraktion vom Smp. $195\text{—}199^\circ$ enthielt ein Gemisch von zweierlei Krystallen: neben denen der α -Elemolsäure charakteristische in den anderen Fraktionen nicht enthaltene feine Nadeln. Auch in anderen Krystallisationsserien erschienen diese Nadeln in einer der letzten Fraktionen. Eine genaue Angabe über den Anteil dieser nadelförmigen Krystalle im ursprünglichen Harzsäuregemisch können wir nicht machen; deren Menge ist aber ziemlich gering, so dass wir aus 1 kg nur etwa 20 g des reinen Produkts erhielten. Durch noch weiter fortgesetztes Fraktionieren hätte man diese Menge natürlich beträchtlich vermehren können. Zur Isolierung dieser neuen Harzsäure wurde so vorgegangen, dass die Fraktionen, in denen man reichliche Mengen der nadelförmigen Krystalle beobachtete, für sich einer Serie von fraktionierten Krystallisationen unterzogen wurden. Man erhielt so schliesslich die reine δ -Elemolsäure, deren Schmelzpunkt nicht über $217\text{—}219^\circ$ gebracht werden konnte. Auch ein 6maliges Umlösen eines solchen Produktes aus Aceton änderte den Schmelzpunkt nicht weiter. Dieser Schmelzpunkt wird beobachtet, wenn man die Substanz in einen auf etwa $205\text{—}210^\circ$ vorgewärmten *Berl*-Block bringt und dann die Temperatur um etwa 3° pro Minute steigert. Steigert man z. B. um $4\text{—}5^\circ$ pro Minute, so beobachtet man einen Schmelzpunkt von $218\text{—}219^\circ$.

Die Hauptmenge der bei der fraktionierten Krystallisation erhaltenen Anteile bestand aus der α -Elemolsäure, deren Smp. bei $217\text{—}219^\circ$ (Steigerung der Temperatur um etwa 3° pro Minute wie oben) lag und auch durch oftmaliges Umlösen aus Aceton nicht weiter geändert werden konnte. Das Gemisch der beiden Säuren schmilzt zwischen etwa $200\text{—}210^\circ$.

Die leichtest löslichen Anteile jeder Krystallisationsreihe, die noch einen tieferen Schmelzpunkt hatten als die Fraktion in denen die δ -Elemolsäure angereichert war, waren grösstenteils amorph. Auch wenn man eine ziemlich reine Säure vom Schmelzpunkt z. B. $214\text{—}216^\circ$ umkrystallisiert, erhält man regelmässig aus den letzten Anteilen der Mutterlauge solche amorphe Anteile, die wohl grösstenteils durch Autoxydation entstanden sind. Die δ -Säure ist in dieser Beziehung unbeständiger als die α -Elemolsäure. Erwähnenswert ist noch, dass die Löslichkeit der ersteren in kaltem Aceton geringer ist (etwa $0,13 \text{ g}$ in 10 cm^3 gegen etwa $0,4 \text{ g}$ der α -Elemolsäure).

Die Analysen- und die Titrationsresultate der beiden Säuren wurden schon mitgeteilt²⁾.

¹⁾ Vgl. z. B. *Helv.* 14, 1098 (1931).

²⁾ *Helv.* 15, 472 (1932).

Methylester der δ -Elemisäure.

1,5 g der reinen Säure vom Smp. 217—219° wurden in trockenem Äther gelöst und mit einem Überschuss von Diazomethan in ätherischer Lösung stehen gelassen. Dabei schieden sich geringe Mengen von amorphen Flocken ab. Die Lösung wurde auf etwa 20 cm³ eingeeengt, von den Flocken abfiltriert und dann mit 5-proz. Natronlauge und mit Wasser gewaschen. Beim Ansäuern der Lauge und der vereinigten Waschwässer entstand kein Niederschlag. Nach dem Verdampfen der getrockneten ätherischen Lösung wurden zum Rückstand einige Tropfen Aceton zugefügt. Nach kurzem Stehen schieden sich 1,3 g Krystalle ab, die unscharf von 100—110° schmolzen. Diese Substanz wurde zuerst zweimal aus wässrigem Aceton umgelöst, wonach sie bei etwa 105° sintert und bei 112—113° schmilzt. Noch 4-maliges Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton, sowie weiteres 6-maliges Umlösen aus Methylalkohol änderte dieses Verhalten beim Schmelzpunkt nicht (Präparat a). Die folgenden Analysenwerte stammen von zwei verschiedenen Präparaten, die zur Analyse 20 Stunden bei 115° über Phosphorperoxyd im Hochvakuum getrocknet wurden, wonach Gewichtskonstanz eingetreten war. Das Präparat b wurde durch Eindampfen der Mutterlauge des Präparats a und Umlösen aus Methylalkohol gewonnen. Der Schmelzpunkt liegt höchstens 1° tiefer als der des Präparats a.

Präparat a.

3,174 mg Subst. gaben 9,245 mg CO₂ und 2,90 mg H₂O

$C_{31}H_{48}O_3$ Ber. C 79,42 H 10,33%
Gef. „ 79,43 „ 10,23%

$d_4^{118,7} = 0,9958$, $n_D^{114,5} = 1,4949$, $n_D^{127,8} = 1,4908$, daraus ber. Temperaturkoeffizient für $n_D = 0,00031$ pro 1° und $n_D^{118,7} = 1,4935$, M_D Ber. für $C_{31}H_{48}O_3\sqrt{2} = 136,72$ (Ätherester), bzw. 137,28 (Keto-ester), Gef. (bei 118,7°) = 136,82.

Präparat b.

3,149 mg Subst. gaben 9,17 mg CO₂ und 2,87 mg H₂O

Gef. C 79,42 H 10,20%

Bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung mit etwa 40 mg Substanz gaben beide Präparate nur geringe Spuren von Methan.

Methylester der α -Elemolsäure.

Beim Behandeln der reinsten Säure mit Diazomethan in der oben beschriebenen Weise wurde schliesslich nach dem Versetzen des erhaltenen Esters mit wenig Aceton ein bei 115—130° schmelzendes Produkt erhalten. Bei wiederholtem Umkrystallisieren desselben aus schwach wasserhaltigem Aceton und Methylalkohol kann kein konstant schmelzendes Produkt erhalten werden. Die Substanz sintert immer beträchtlich unterhalb (etwa 10° oder mehr) des eigentlichen Schmelzpunkts und es kommt vor, dass bei fort-

laufendem Krystallisieren der Schmelzpunkt plötzlich wieder etwas tiefer wird. Der eigentliche Schmelzpunkt liegt gewöhnlich etwa bei 130°, einmal wurde auch 138—139° beobachtet.

Dieser Methyl ester siedet bei 252—253° (0,2 mm) sehr einheitlich als zähe, fast farblose Masse. Nach der Auflösung in heissem Aceton wurden einige Tropfen Wasser zugefügt und über Nacht stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 123 bis 125°. Nach 5-maligem Umkrystallisieren aus schwach wasserhaltigem Aceton lag der Schmelzpunkt bei 141—143°, nach noch 5-maligem bei 144—145° und blieb dann bei noch 2-maligem Umlösen konstant. Durch Fraktionierung der Mutterlaugen konnte bisher kein anderes einheitliches Produkt isoliert werden. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 100° (1 mm) getrocknet, wonach Gewichtskonstanz eingetreten war.

3,269 mg Subst. gaben 9,48 mg CO₂ und 3,12 mg H₂O
 $C_{31}H_{50}O_3$ Ber. C 79,08 H 10,72%
 Gef. „ 79,09 „ 10,68%

Äthylester der α-Elemolsäure.

Der über das Silbersalz aus roher Elemisäure gewonnene Äthylester, der durch Destillation im Hochvakuum gereinigt war und dessen Analysenwerte und Molekularrefraktion früher¹⁾ mitgeteilt wurden, krystallisierte bei monatelangem Aufbewahren des zu einer glasharten Masse erstarrten Destillats. Nach dem Verreiben mit Alkohol schmilzt der ungelöste Anteil bei etwa 120°. Die Substanz wurde nun viermal aus wässrigem Aceton umkrystallisiert, wobei man die heisse Acetonlösung bis zur Opaleszenz mit Wasser versetzte. Das nach dem Erkalten zunächst ölig abgeschiedene Produkt erstarrt nach kurzer Zeit zu büschelförmig angeordneten Nadeln. Deren Schmelzpunkt war nach den einzelnen Krystallisationen 124—125°, 125—126°, 126—127°, 127—127,5°. Nochmaliges Umlösen aus Aceton allein, wobei die Substanz durch Abkühlen auf -15° abgeschieden wurde, führte zu einem Schmelzpunkt von 127,5—128°. Im mikroskopischen Schmelzpunktsapparat der Firma Reichert sieht man, wie die Hauptmasse bei 127° zu schmelzen beginnt, während einzelne Partikelchen erst bei 134° vollkommen geschmolzen waren. Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

3,631 mg Subst. gaben 10,47 mg CO₂ und 3,42 mg H₂O
 3,610 mg Subst. gaben 10,42 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O
 3,842 mg Subst. gaben 11,11 mg CO₂ und 3,63 mg H₂O
 $C_{29}H_{46}O_3$ Ber. C 78,66 H 10,49%
 $C_{32}H_{52}O_3$ „ „ 79,27 „ 10,82%
 Gef. „ 78,64; 78,72; 78,86 „ 10,54; 10,54; 10,58%

¹⁾ Helv. 14, 816 (1931).

Zur weiteren Reinigung wurde der gesamte einmal aus Aceton umkrystallisierte Ester nochmals im Hochvakuum destilliert, wobei die Hauptmenge einheitlich bei 263—265° und ein kleinerer Teil bis 270° (0,3 mm) siedet. Durch 11-maliges Umkrystallisieren des tiefer siedenden Anteils aus schwach wasserhaltigem Aceton stieg der Schmelzpunkt auf 131,5—132,5°. Da das Präparat im *Haitinger*-schen Fluoreszenzmikroskop zwei Sorten von Krystallen anzeigt, wurde noch viermal umkrystallisiert. Die drei letzten Präparate schmolzen genau gleich bei 132,5—133,5° zu einer etwas trüben Flüssigkeit, die bei 134° ganz klar wurde, und waren im Fluoreszenzmikroskop einheitlich. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° 7 Stunden getrocknet, wonach Gewichtskonstanz eingetreten war.

3,229 mg Subst. gaben 9,36 mg CO₂ und 3,20 mg H₂O
 3,538 mg Subst. gaben 10,25 mg CO₂ und 3,39 mg H₂O
 38,997 mg Sust. gaben bei der Mikro-*Zerewitinoff*-Bestimmung 1,49 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)
 Gef. C 79,06; 79,01 H 11,09; 10,72% Akt. H 0,84

$$d_4^{141,1} = 0,9685, n_D^{141,1} = 1,4836, M_D \text{ Ber. für } C_{32}H_{52}O_3 \sqrt{\bar{v}} = 143,42$$

Gef. (bei 141,1°) = 142,99

Der höher siedende Anteil des Äthylesters (265—270°, 0,3 mm) lieferte nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton bei 123—125° unscharf schmelzende Krystalle, die wie oben getrocknet wurden.

3,279 mg Subst. gaben 9,53 mg CO₂ und 3,16 mg H₂O
 3,413 mg Subst. gaben 9,92 mg CO₂ und 3,28 mg H₂O
 42,64 mg Subst. gaben bei der Mikro-*Zerewitinoff*-Bestimmung 1,63 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)
 Gef. C 79,27; 79,27 H 10,78; 10,76% Akt. H 0,83

$$d_4^{131,7} = 0,9795, n_D^{134,8} = 1,4887, n_D^{146,3} = 1,4854, \text{ daraus ber. Temperaturkoeffizient für}$$

$$n_D = 0,00029 \text{ pro } 1^\circ \text{ und } n_D^{131,5} = 1,4895, M_D \text{ Ber. für } C_{32}H_{52}O_3 \sqrt{\bar{v}} = 143,42,$$

Gef. (bei 131,7°) = 142,85

Herstellung einiger Derivate der α-Elemolsäure nach Lieb und Mladenovic¹⁾.

Da möglichst genau nach den angegebenen Vorschriften gearbeitet wurde, seien hier nur die von uns beobachteten Schmelzpunkte und die Analysenwerte angegeben. Die als Ausgangskörper angewandte α-Elemolsäure war nicht besonders gereinigt. Deren Analysenwerte stimmten ungefähr auf C₂₇H₄₂O₃.

Acetyl-α-elemolsäure. Nach 7-maligem Umkrystallisieren aus Aceton sintert die Substanz bei etwa 200—205° und schmilzt sehr unscharf bei etwa 216° (korr.) zu einer trüben Schmelze, die erst bei 226° vollkommen klar wird. *Lieb* und *Mladenovic* geben einen Schmelzpunkt von 225° an. Zur Analyse wurde bei 100° (12 mm) getrocknet.

	Gef. C 76,85	H 10,04%
C ₃₂ H ₅₀ O ₄	Ber. „ 77,05	„ 10,11%

¹⁾ M. 58, 65 ff. (1931).

Bromhydro- α -elemolsäure. Mehrmaliges Umlösen aus Aceton führte zum Schmelzpunkt von 215—216°. Die Substanz scheint aber beim Umkrystallisieren nicht besonders beständig zu sein, da ein nochmaliges Umlösen zu einem Smp. 209—210° führt. *Lieb* und *Mladenovic* geben den Smp. 224° (wohl unkorrekt) an. Mit alkoholischer Silbernitratlösung wird ein in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag gebildet.

Präparat vom Smp. 209—210°.

Gef. C 67,16; 66,85 H 9,21; 9,26 Br 16,90%

Präparat vom Smp. 215—216°.

Gef. C 66,58; 66,62 H 9,11; 9,13 Br 17,32%

$C_{27}H_{41}O_2Br$ Ber. C 67,89 H 8,66 Br 16,75%

$C_{27}H_{43}O_3Br$ „ „ 65,42 „ 8,75 „ 16,13%

$C_{30}H_{49}O_3Br$ „ „ 67,00 „ 9,19 „ 14,87%

Monobrom- α -elemolsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 282—283°, während *Lieb* und *Mladenovic* 285° angeben.

Gef. C 67,13; 67,08 H 8,86; 8,84 Br 14,47%

$C_{30}H_{47}O_3Br$ Ber. C 67,25 H 8,85 Br 14,93%

α -Elemonsäure.

Die früher von uns beschriebene bei 265° schmelzende Säure wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 276° stieg. Nochmaliges Umlösen aus absolutem Alkohol änderte den Schmelzpunkt nicht.

3,700 mg Subst. gaben 10,725 mg CO_2 und 3,31 mg H_2O

3,969 mg Subst. gaben 11,54 mg CO_2 und 3,60 mg H_2O

3,614 mg Subst. gaben 10,50 mg CO_2 und 3,28 mg H_2O

$C_{30}H_{46}O_3$ Ber. C 79,23 H 10,21%

Gef. „ 79,05; 79,30; 79,24 „ 10,01; 10,15; 10,16%

Zur Erzielung genauer und übereinstimmender Resultate bei der Titration ist es infolge der Schwerlöslichkeit der Elemonsäure nötig, die früher¹⁾ angegebenen Bedingungen einzuhalten. Etwa 40 mg Säure lösen sich erst bei 10 Minuten langem Kochen in 20 cm³ Alkohol. Zur Kontrolle wurden gleichzeitig Dextro-pimarsäure (Gef. Mol.-Gew. 302,2; 302,6, Ber. 302,2) und Tetrahydro-noragathensäure (Gef. Mol.-Gew. 294,9, Ber. 294,3) titriert.

15,636 mg Subst. verbrauchten 3,437 cm³ 0,01-n. Natronlauge

39,45 mg Subst. verbrauchten 4,340 cm³ 0,02-n. Natronlauge

39,88 mg Subst. verbrauchten 4,390 cm³ 0,02-n. Natronlauge

$C_{30}H_{46}O_3$ Mol.-Gew. Ber. 454,4 Gef. 454,8; 454,5; 454,3%

$[\alpha]_D = -67,2^\circ$ (in etwa 1-proz. Chloroformlösung).

In Chloroform löst sich bei Zimmertemperatur etwa 1,5% der Säure, und in siedendem absoluten Alkohol nur etwa 0,5%. Stundenlanges Kochen mit einem grossen Überschuss 1-proz. alkoholischer Natronlauge lässt die Säure unverändert.

Oxim. 3 g der α -Elemonsäure vom Smp. 276° wurden nach der Vorschrift von *K. H. Bauer* und *A. Dimokostoulos*²⁾ ins Oxim

¹⁾ Helv. 15, 480 unten (1931).

²⁾ Arch. Pharm. 269, 218 (1931).

verwandelt. Das beim Erkalten abgeschiedene Produkt schmolz bei 234—235°. Umkrystallisieren aus Essigester erhöhte den Schmelzpunkt auf 236°, der bei nochmaligem Umlösen aus Alkohol unverändert blieb.

3,523 mg Subst. gaben 9,93 mg CO₂ und 3,21 mg H₂O
 40,76 mg Subst. verbrauchten 4,286 cm³ 0,02-n. Natronlauge
 42,43 mg Subst. verbrauchten 4,765 cm³ 0,02-n. Natronlauge
 C₃₀H₄₇O₃N Ber. C 76,69 H 10,10% Mol.-Gew. 469,4
 Gef. „ 76,87 „ 10,19% „ „ 475,5; 476,5

Vollständige Auflösung des Oxims trat erst bei 20 Minuten langem Kochen von 40 mg Substanz in 20 cm³ Alkohol ein.

Eine gleichzeitig ausgeführte Titration der Dextro-pimarsäure ergab das Mol.-Gew. 301,4.

α-Elemonsäure-methylester.

3 g α-Elemonsäure vom Smp. 275° wurden mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in 60 cm³ Methylalkohol und 3 cm³ Methyljodid 40 Stunden gekocht. Beim Erkalten krystallisieren 1,1 g Ester vom Smp. 154° aus. Beim Versetzen der Mutterlauge mit Essigsäure und Wasser werden noch 1,2 g Substanz vom Smp. 120° erhalten. Nach 8-maligem Umkrystallisieren des höherschmelzenden Anteils aus Methylalkohol wurde eine bei 162° schmelzende Substanz erhalten, die bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Dieser Ester bestand bis zum Schmelzpunkt von etwa 158° aus wachsartigen Blättchen, während er nachher in spiessartigen bis quadratischen sehr spröden Blättchen auskrystallisierte. Zur Analyse wurde bei 110° (1 mm) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3,066 mg Subst. gaben 8,95 mg CO₂ und 2,85 mg H₂O
 3,044 mg Subst. gaben 8,87 mg CO₂ und 2,80 mg H₂O
 C₃₁H₄₈O₃ Ber. C 79,42 H 10,33%
 Gef. „ 79,61; 79,47 „ 10,44; 10,30%

$d_4^{163,5} = 0,9952$, $d_4^{169,5} = 0,9913$, $d_4^{195,4} = 0,9752$, daraus ber. Temperaturkoeffizient pro 1° für $d_4 = 0,00063$ zwischen 163° und 195°;

$n_D^{162,5} = 1,4862$, $n_D^{176,0} = 1,4816$, $n_D^{209,0} = 1,4722$, daraus ber. Temperaturkoeffizient pro 1° für $n_D = 0,00033$ zwischen 162° und 176° und 0,00030 zwischen 176° und 209°, womit sich weiter berechnen

$n_D^{195,4} = 1,4759$ und $n_D^{163,5} = 1,4858$, M_D Ber. für C₃₁H₄₈O₃ $\bar{1}$ = 135,55, Gef. 135,09 (bei 163,5°) und 135,45 (bei 195,4°).

Das früher (l. c. 818) analysierte Präparat vom Smp. 146,5 bis 147°, das auf C₂₈H₄₂O₃ stimmte, wurde wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert, wonach es bei 160—161° schmolz.

4,400 mg Subst. gaben 12,73 mg CO₂ und 3,88 mg H₂O
 C₂₈H₄₂O₃ Ber. C 78,81 H 9,93%
 Gef. „ 78,91 „ 9,87%

Unreines Oxim. Das früher analysierte Oxim vom Smp. 184° änderte bei nochmaligem Umlösen weder den Schmelzpunkt noch die Zusammensetzung.

2,610 mg Subst. gaben 7,30 mg CO₂ und 2,33 mg H₂O
 $C_{23}H_{43}O_3N$ Ber. C 76,13 H 9,82%
 Gef. „ 76,28 „ 9,98%

Reines Oxim. 0,3 g Ester vom Smp. 162° wurde in 60 cm³ Methylalkohol heiss gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,5 g geschmolzenem Natriumacetat in 3 cm³ Wasser 2 Stunden gekocht. Nach 2-tägigem Stehen war die Hauptmenge des Oxims ausgefallen. Auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol fällt immer ein Teil der Substanz aus in grossen durchsichtigen gut ausgebildeten rhomboederartigen Krystallen und ein Teil in Blättchen. Die Blättchen kann man nachträglich durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung bringen, bezw. mechanisch von den grossen Krystallen trennen. Jede der Krystallarten verhält sich bei weiterem Umlösen genau wie das ursprüngliche Gemisch. Der Schmelzpunkt der derben Krystalle lag bei 188° und der der Blättchen bei 191°. Beim Mischen der beiden tritt keine Schmelzpunktdepression ein.

3,619 mg Subst. gaben 10,19 mg CO₂ und 3,44 mg H₂O
 3,398 mg Subst. gaben 9,57 mg CO₂ und 3,20 mg H₂O
 $C_{31}H_{49}O_3N$ Ber. C 76,95 H 10,22%
 Gef. „ 76,79; 76,81 „ 10,63; 10,54%

Dihydro- α -elemonsäure.

Die rohe Dihydro- α -elemonsäure (vgl. l. c. 816) wurde nach der daselbst für die Oxydation der α -Elemolsäure zur α -Elemonsäure beschriebenen Methode mit Chromsäure oxydiert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des anfänglich bei etwa 255° schmelzenden Produkts, stieg der Schmelzpunkt auf 284—285°, wo er dreimal konstant blieb. Weiteres 5-maliges Umkrystallisieren aus Eisessig führte zum Smp. 293—295°. Bei noch 2-maligem Umlösen aus absolutem Alkohol wurde jedesmal ein Schmelzpunkt von 295—296° beobachtet. Die Substanz krystallisierte aus Alkohol in feinen Nadelchen, während sie vorher in stark verfilzten Nadeln erhalten wurde. Zur Analyse wurde bei 110° (1 mm) getrocknet.

3,036 mg Subst. gaben 8,80 mg CO₂ und 2,85 mg H₂O
 3,165 mg Subst. gaben 9,17 mg CO₂ und 2,99 mg H₂O
 41,41 mg Subst. verbrauchten 4,497 cm³ 0,02-n. Kalilauge
 39,82 mg Subst. verbrauchten 4,314 cm³ 0,02-n. Kalilauge
 $C_{30}H_{48}O_3$ Ber. C 78,88 H 10,60% Mol.-Gew. 456,4
 Gef. „ 79,05; 79,02 „ 10,51; 10,57% „ „ 460,7; 461,5

Da die Substanz ausserordentlich schwer löslich ist, wurde sie durch 5 Minuten langes Kochen mit 15 cm³ Alkohol in Lösung gebracht und dann heiss und unter öfterem Aufkochen titriert. Gleichzeitig unter Einhaltung der genau gleichen Bedingungen ausgeführte Titrationen von Dextro-pimarsäure ergaben 301,6 und 302,8 (ber. 302,2). $[\alpha]_D = -93,5^\circ$ (in etwa 0,6-proz. Chloroformlösung).

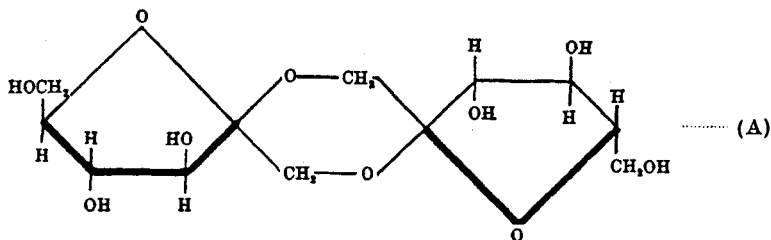
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen.
Techn. Hochschule in Zürich.

The Structure of Inulin. The Derived Di-Fructose-Anhydrides¹⁾

by Walter Norman Haworth and Harvey Richard Lyle Streight.

(6. IV. 32.)

In earlier communications *Haworth* and *Learner*²⁾ and *Drew* and *Haworth*³⁾ have shown that inulin can be formulated as a chain of fructofuranose units mutually linked through positions 1 and 2, and that such units can be regarded as constituting either an endless chain or a straight chain of limited length. Further experiments are in progress to decide between these possible alternatives⁴⁾. According to *Drew* and *Haworth*, inulin is easily degraded by mild reagents to less complex bodies which still retain the properties of polysaccharides. It was pointed out that, on the hypothesis of the existence of fructofuranose units as endless chains, the limiting case was represented by the difructofuranose-anhydride formula:



In the interval we have continued our work on the degraded or hydrolysis products of inulin which will be described in subsequent publications. Meanwhile *Jackson* and his co-workers have observed three crystalline difructose-anhydrides (Nos. I, II and III) which acquire considerable interest⁵⁾. With the object of relating these

¹⁾ Second part of a paper read before the half-yearly meeting of the Swiss Chemical Society on 27th February, 1932; published by decision of the Publication Committee.

²⁾ Soc. 1928, 619.

³⁾ *ibid.*, p. 2690.

⁴⁾ Nature 129, 365 (1932).

⁵⁾ Bureau Standards J. Res. 3, 27 (1929); 5, 733, 1151 (1930); 6, 709 (1931).