

zuerst mit etwas Calciumchlorid, dann mit Natrium getrocknet und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers bei gewöhnlichem Druck sublimiert (Badtemperatur 60—80°). Der Kohlenwasserstoff sublimierte in weißen, charakteristischen Krystallen, welche um 255° schmolzen. Die Ausbeute (342 mg, 64.5% d. Th.) an sublimiertem Stoff dürfte wegen der großen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs beim Arbeiten mit größeren Mengen noch höher liegen.

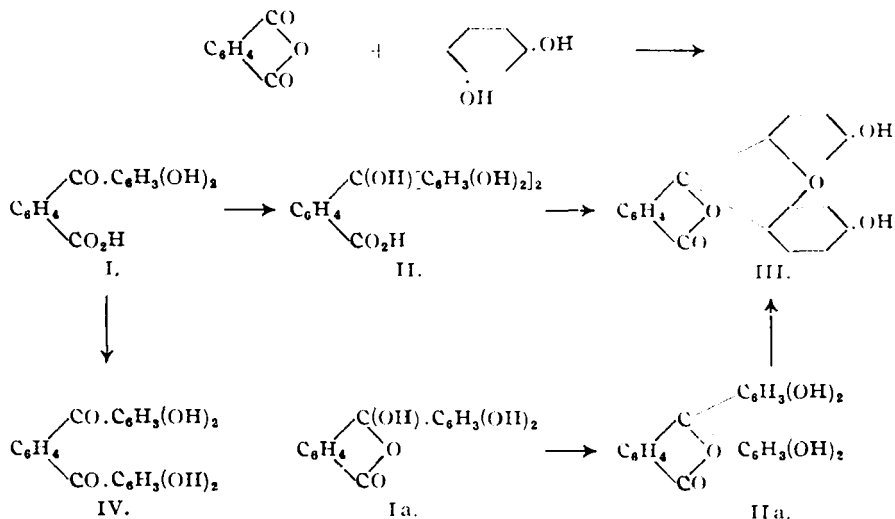
Das Adamantan läßt sich sehr gut aus heißem Methanol umkrystallisieren, wodurch es in schönen großen lichtbrechenden Oktaedern mit dem Schmp. 267.5—269° (zugeschmolzene Capillare) erhalten wird. Für das natürliche Adamantan wurde 268° angegeben⁴⁾. Dadurch wird die Identität des synthetischen mit dem natürlichen Produkt noch weiter gestützt.

249. Julius von Braun†, Ernst Anton und Ferdinand Meyer: Die Umsetzung von Paraffindicarbonsäuren mit Resorcin.

[Aus d. Laborat. v. J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 7. Juli 1941.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche entsprangen dem Wunsch, zu entscheiden, welches wohl der eigentliche Bildungsmechanismus des Fluoresceins ist. Mit Sicherheit weiß man, daß die Ketosäure das erste Umsetzungsprodukt von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin darstellt:

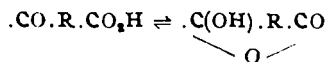


und nimmt für gewöhnlich an¹⁾, daß weiterhin eine Anlagerung von Resorcin an das Carbonyl (I → II) und schließlich Wasseraustritt zu III erfolgt. Seit aber von Meerwein²⁾ gezeigt worden ist, daß γ- und δ-Carbonyl-carbon-

¹⁾ Vergl. z. B. Wieland, Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers [1930], S. 319.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 116, 229 [1927].

säuren die Erscheinung der Ring-Ketten-Tautomerie zeigen, bot sich für die Erklärung des Reaktionsmechanismus noch eine zweite Möglichkeit: Isomerisierung von I zu Ia und Kondensation der sehr reaktionsfähigen

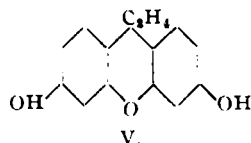


OH-Gruppe mit einem zweiten Resorcinmolekül zu IIa. Dieser Verlauf könnte sogar deshalb als der wahrscheinlichere gelten, weil bei der Leichtigkeit, mit der allgemein das Carboxyl einer Monocarbonsäure mit Resorcin zum Keton $\text{R.CO.C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ reagiert, es nicht recht verständlich ist, warum bei I diese Umsetzung, die zu IV führen sollte, gänzlich ausbleibt.

Die Klärung der Verhältnisse schien uns möglich durch Heranziehung der Iso- und Terephthalsäure, die bis jetzt auf ihr Verhalten gegen Resorcin anscheinend noch nicht geprüft worden sind. Es war denkbar, daß es gelingen würde, die dem Lacton III entsprechende Oxsäure zu fassen, was für einen Verlauf der Reaktion nach II, nicht aber nach Ia und IIa gesprochen hätte.

Mit diesen beiden Säuren war es uns aber unmöglich, einen Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen: sie sind gegen Resorcin wider alles Erwarten — wir arbeiteten mit Chlorzink — bis zu den höchsten Temperaturen widerstandsfähig, während das Resorcin allein tiefgreifend verändert wird unter Bildung eines schon lange bekannten Xanthen-derivats, der vermutlichen Formel V.

Wir beschlossen daraufhin, uns dem Gebiet der nichtaromatischen Säuren zuzuwenden. Wohl ist seit langem bekannt, daß Bernsteinsäure und, seit den 20-iger Jahren, daß Glutarsäure und Camphersäure³⁾ sich in ihrem Verhalten gegen Resorcin der Phthalsäure anschließen — und das läßt sich bei der Lage der Carboxylgruppen formal auch sowohl nach II und III oder nach Ia und IIa denken —; wie würde aber das Verhalten der Homologen der Glutarsäure $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ mit $n > 3$ sein? Eine Cyclisierung nach Ia käme unseres Erachtens nach allem, was man bis jetzt weiß, höchstens für die Anfangsglieder der Reihe mit $n = 4$, vielleicht noch mit $n = 5$ (Adipinsäure und Pimelinsäure) in Betracht, während eine Lactonisierung nach II \rightarrow III auch in höheren Reihen nicht ganz so unwahrscheinlich erscheint. Damit wäre also die Bildung der Fluorescein-Analogen für die höheren Säuren wohl möglich, bei der Annahme der Ring-Ketten-Tautomerie dagegen müßte die Reaktion höchstwahrscheinlich auf der Ketosäurestufe I stehenbleiben oder bis zur Diketonstufe IV führen.



Als wir unsere Versuche begannen, hatten wir übersehen, daß die Frage bereits eine experimentelle Bearbeitung gefunden hatte: In einer Arbeit aus dem Jahre 1929 hatten zwei indische Chemiker, Dey und Dutt⁴⁾, mitgeteilt, daß aus Resorcin und den Homologen der Glutarsäure bis zur Sebacinsäure $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ hinauf unter dem Einfluß von Schwefelsäure Analoge des Fluoresceins entstehen. Als wir nun auf diese anfangs übersehene Arbeit stießen, hatten uns bereits Vorversuche gezeigt, daß die Verhältnisse doch

³⁾ Sri Krishna, Journ. chem. Soc. London **121**, 253 [1921].

⁴⁾ Journ. Indian chem. Soc. **6**, 289 [1929].

augenscheinlich anders liegen. Wir nahmen daher die Untersuchung auf breiter Grundlage in Angriff und stellten folgendes fest:

Läßt man auf eines der Homologen der Glutarsäure Resorcin und Chlorzink einwirken (die Verwendung von Schwefelsäure erwies sich ganz unzweckmäßig, und die Ergebnisse von Dey und Dutt waren nicht recht reproduzierbar), so erhält man von der Adipinsäure ab bis zur Hexadecadicarbonsäure, dem höchsten von uns untersuchten Glied, zwei Arten von Umsetzungsprodukten: solche (A), die aus 1 Mol. Säure und 1 Mol. Resorcin unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstehen, und solche (B), die aus 1 Mol. Säure und 2 Mol. Resorcin gebildet werden. Dabei können 2 oder 3 Mol. Wasser austreten (Verbindungen B' und B''). Die Stoffe A gehören dem Typus der Ketosäure I an, die Stoffe B', die als einzige Produkte neben A in dem ganzen Bereich von der Korksäure ($n = 6$) bis hoch hinauf erscheinen, sind die Diketone vom Typus IV. Die Stoffe B'' endlich, die wiederum als einzige Produkte neben A auftreten, findet man nur bei der Adipinsäure und Pimelinsäure ($n = 4$ und 5). Sie stellen die Analoga des Fluoresceins (III) dar und sollen als Adipincin und Pimelincin bezeichnet werden.

Es folgt hieraus, daß die Fluoresceinbildung analog der Ring-Ketten-Tautomerie von γ - und δ -Oxy-carbonsäuren über $I \rightarrow Ia \rightarrow IIa$ nach III verläuft.

Versuche, das dem Adipincin entsprechende Diketon zu fassen, gelangen uns weder durch Umsetzung des Säurechlorids mit Resorcindimethyläther noch durch Umsetzung des Säuredinitrils mit Resorcin. Während im ersten Falle ein nicht zu identifizierendes Reaktionsprodukt entstand, konnten wir als Umsetzungsprodukt des Adipinsäuredinitrils mit Resorcin lediglich die Ketosäure vom Schmp. 171° fassen.

Läßt man an Stelle von Resorcin Hydrochinon auf Adipinsäure und Zinkchlorid einwirken, so erhält man ein Isomeres des Adipincins, aber keine Ketosäure. Im Gegensatz hierzu erhält man aus Phenol, Adipinsäure und Zinkchlorid die entsprechende Ketosäure in reiner Form, während das Phenolphthaleinanalogue nicht rein erhalten werden konnte. Pimelinsäure lieferte mit Phenol und Zinkchlorid ähnliche Ergebnisse, während mit Sebacin-säure das Diketon und die Ketosäure rein erhalten wurden.

Während die Diketone gegen Säure und Laugen beständig sind, läßt sich aus dem Adipincin und Pimelincin durch Hydrolyse je 1 Mol. Resorcin abspalten. Es entsteht hierbei aber nicht die Ketosäure.

Beschreibung der Versuche.

Adipinsäure⁵⁾.

Die Umsetzung der Dicarbonsäure mit Resorcin und Chlorzink wurde entsprechend der analogen Umsetzung der Monocarbonsäuren⁶⁾ so vorgenommen, daß 1 Mol. Säure mit 0.3 Mol. wasserfreiem Chlorzink bei 140° zusammengeriehrt, dann Resorcin anteilweise zugegeben und weiter gerührt wurde. Die Menge des Resorcins betrug 1 bis 2 Mol. entsprechend dem gewünschten Reaktionsprodukt, die Temperatur etwa 140° und die Reaktionsdauer 3—5 Stunden. Zur Aufarbeitung der Reaktionsmasse konnten zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden.

⁵⁾ Die ersten Versuche mit Adipinsäure wurden von Hrn. Dr. H. Silbermann ausgeführt.

⁶⁾ Vergl. z. B. Bargellini u. Marantonio, Gazz. chim. Ital. **38** II, 521 [1908].

1) Die beim Erkalten erstarrende, in der Regel dunkelrot gefärbte Schmelze wurde gepulvert, mit lauwarmem Wasser mehrmals gewaschen und mit $n/_{10}$ -Sodalösung verrieben: Dabei gingen im wesentlichen Ausgangssäure und Ketosäure in Lösung, während das Fluorescein-Analoge und das Diketon zurückblieben. Die Trennung ist keine scharfe und erfordert ein mehrmaliges Wiederholen. Sie ist von Vorteil dort, wo es sich um die Gewinnung des Fluorescein-Analogen bzw. des Diketons in ganz reiner Form handelt, da nach dem folgenden Verfahren geringe Zersetzungen unvermeidbar sind.

2) Man löst die erkaltete Schmelze, ohne erst mit Wasser auszuwaschen, in Äthyl- oder Methylalkohol, verestert durch Einleiten von Chlorwasserstoff und gießt in Wasser. Nach dem Ausäthern und Waschen der Ätherlösung mit Wasser wird destilliert: Es werden Fraktionen erhalten, die den Ester der angewandten Dicarbonsäure, das unverbrauchte Resorcin und den Ester der gebildeten Ketosäure enthalten. Die einzelnen Fraktionen können gut getrennt werden, so daß die Ketosäure leicht quantitativ zu fassen ist. Das Fluorescein-Analoge bzw. das Diketon findet sich teilweise als Rückstand nach dem Destillieren, und dieser Teil ist nicht rein.

Aus der Adipinsäure, mit der wir die Versuche am genauesten durchgeführt haben, erhält man mit 1 Mol. Resorcin nach Verfahren 1: 8 % d. Th. des Fluorescein-Analogen in Form eines sehr feinen, gelben Pulvers, das roh bei 260—265°, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 282° schmilzt. Die Verbindung ist in Alkali mit roter Farbe, in reiner Form ohne ausgesprochene Fluorescenz löslich. Nach mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine aus Alkohol gut krystallisierende Acetylverbindung vom Schmp. 150°.

109.6 mg Sbst.: 268.0 mg CO₂, 46.5 mg H₂O.

C₂₂H₂₀O₇. Ber. C 66.64, H 5.09. Gef. C 66.69, H 4.75.

Die Ketosäure, die von der zurückgewonnenen Adipinsäure durch mehrmalige Behandlung mit heißem Wasser getrennt werden kann, zeigt den Schmp. 171° und wird mit etwa 20-proz. Ausb. isoliert. Auch sie fluoresciert in reiner Form nicht (Sdp._{0.3} 250°). Bei der Destillation bleibt aber ein erheblicher Rückstand infolge Zersetzung zurück. Unzersetzt (Sdp._{0.4} 230°) siedet der nach Verfahren 2) erhaltliche Methylester, der, nachdem im Hochvak. bei etwas über 100° der Adipinsäureester und um 130° etwas Resorcin übergegangen ist, bei 230° als ein bald zu einer festen Masse vom Schmp. 113° erstarrendes Öl übergeht:

30.2 mg Sbst.: 69.0 mg CO₂, 17.8 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O₆. Ber. C 61.85, H 6.39. Gef. C 62.31, H 6.59.

Durch kurzes Verseifen mit konz. Kalilauge läßt sich aus dem Ester die reine Ketosäure erhalten. Verschmilzt man diese bei 140° mit Zinkchlorid und Resorcin, so findet in beträchtlicher Menge Bildung des Fluorescein-Analogen statt, das nach 1) oder 2) isoliert werden kann. Seine Entstehung geht also über die Ketosäure als Zwischenprodukt.

Wie in der Einleitung bemerkt, haben Dey und Dutt*) das Adipicin mit Schwefelsäure erhalten. Der Schmelzpunkt ihrer Verbindung scheint dafür zu sprechen, daß sie im Gegensatz zu den weiter unten beschriebenen Homologen die reine Verbindung in der Hand gehabt haben. Es ist uns jedoch trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, ihre Ergebnisse wieder zu erhalten. Wenn man genau nach der Vorschrift von Dey und Dutt arbeitet, so erhält man beim Füllen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure eine klebrige Masse, aus der in keiner Weise, vor allem nicht durch die von ihnen empfohlene Behandlung mit Eisessig, etwas sauber Krystallisiertes zu erhalten ist.

Eine ganz geringe Umsetzung zwischen Adipinsäure und Resorcin findet auch mit konz. Salzsäure statt. Erhitzt man das Gemisch im Rohr 2 Stdn. auf 110°, so entsteht eine rote Flüssigkeit, die beim Behandeln mit Wasser etwas Öl abscheidet. Daraus erhält man durch Lösen in Alkali und Füllen mit Eisessig einen Niederschlag, der beim Verreiben mit Soda in ganz geringer Menge Adipicin liefert. Die Reaktion ist umkehrbar, denn Adipicin spaltet unter gleichen Bedingungen etwas Resorcin ab.

Gegen Alkali ist die Ketosäure recht beständig. Selbst bei 20-stdg. Erwärmen mit 10-proz. Sodalösung und selbst mit 25-proz. Kalilauge auf dem Wasserbad bleibt sie un-

verändert. Erst bei 60-stdg. Erwärmen mit Soda konnten wir, nachdem die Ketosäure mit Salzsäure ausgefällt worden war, aus der Mutterlauge in ganz geringer Menge Adipinsäure und Resorcin fassen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Adipincin. Auf dem Wasserbad erfolgt mit 2-n. Sodalösung bald Auflösung mit roter Farbe (Probe zeigt beim Verdünnen blauviolette, prachtvolle Fluoreszenz), die bald nach Braun umschlägt. Wenn man nach 12 Stdn. erkalten läßt (Hauptreaktion schon nach 4 Stdn. beendet), so scheidet sich ein hellgelbes Na-Salz ab, dessen Menge durch Sättigen mit Soda vermehrt werden kann und welches durch Lösen in warmem Wasser und Zusatz von verd. Salzsäure einen Stoff (A) vom Schmp. 245° liefert. Die Verbindung A erhöht ihren Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Alkohol auf 248° und enthält 6 C-Atome weniger als Adipincin, entsprechend der Abspaltung von Resorcin.

122.4 mg Sbst.: 320.0 mg CO₂, 55.4 mg H₂O.

C₁₂H₁₀O₃. Ber. C 71.25, H 4.99. Gef. C 71.30, H 5.06.

Im Filtrat konnten wir das Resorcin quantitativ als Dibenzoyleverbindung vom Schmp. 117° fassen.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet sich die Monoacetylverbindung von A, die beim Erkalten in Form von Nadeln ausfällt und nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 159° schmilzt.

4.09 mg Sbst.: 10.27 mg CO₂, 1.91 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.82, H 4.96. Gef. C 68.48, H 5.23.

Beim Erwärmen mit methylalkohol. Kalilauge und überschüss. Methyljodid (3 Mol.) geht die ursprüngliche Fluoreszenz allmählich ganz verloren. Man filtriert heiß von wenig Harz ab und läßt erkalten, wobei sich die Methoxylverbindung sofort rein in feinen Nadeln vom Schmp. 160° abscheidet.

120.5 mg Sbst.: 318.9 mg CO₂, 60.1 mg H₂O.

C₁₃H₁₂O₃. Ber. C 72.19, H 5.60. Gef. C 72.18, H 5.58.

Die Verbindung ist in Schwefelsäure mit tiefblauer Fluoreszenz löslich. Gegen konz. Salzsäure oder Kalilauge ist sie beständig. Ein Semicarbazon läßt sich nicht bilden. Die Verbindung ist also keine Ketosäure.

Adipincin ist im Gegensatz zu den im folgenden beschriebenen Diketonen gegen Zink und Salzsäure (Reduktion nach Clemmensen) beständig. Dagegen wird die Ketosäure glatt, wenn auch nach längerer Reaktionsdauer (59 Stdn.), reduziert. Die reduzierte Säure ist fest (Schmp. 93° aus verd. Alkohol, Sdp._{1.5} 260–270°). Das hellgelbe, sehr zähe Öl beginnt bald zu krystallisieren, besonders bei 50° auf dem Wasserbad.

32.6 mg Sbst.: 76.9 mg CO₂, 21.6 mg H₂O.

C₁₅H₁₆O₄. Ber. C 64.26, H 7.20. Gef. C 64.38, H 7.41.

Der Methylester destilliert unter 0.4 mm bei 215–220° als sehr dickes Öl, das nach 2 Tagen durchkrystallisiert (Schmp. 61°).

31.1 mg Sbst.: 74.8 mg CO₂, 20.5 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O₄. Ber. C 65.52, H 7.62. Gef. C 65.59, H 7.38.

Aus den im allgemeinen Teil erwähnten Gründen wäre es uns wichtig gewesen, das dem Adipincin entsprechende Diketon zu fassen. Es standen uns hierzu zwei Wege zur Verfügung:

1) Wenn man Resorcindimethyläther (2.5 Mol.) und Adipinsäurechlorid (1 Mol.), verdünnt mit Schwefelkohlenstoff, teilweise erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade mit AlCl₃ (1 Mol.) versetzt, so geht mit Wasserdampf der größte Teil des Resorcindimethyläthers über. Es hinterbleibt ein dunkles Öl, das in Methylalkohol aufgenommen (in Äther schwer löslich), mit Natronlauge gewaschen, nach kleinem Vorlauf unter 0.3 mm bei 245–248° unter erheblicher Zersetzung destilliert. Man erhält also kein reines Produkt.

2) Adipinsäuredinitril vom Sdp. 292°, das sich leicht aus dem Amid und POCl₃ gewinnen läßt, wurde mit 2 Mol. Resorcin, der 25-fachen Menge Äther und 1/2 Mol.

Zinkchlorid versetzt und 2-mal an 2 Tagen mit Salzsäure gesättigt. Darauf wurde der Äther und abgeschiedenes rotes Öl (darin etwa 50 % Nitril) abgegossen. Letzteres wurde in kaltem Wasser gelöst und durch Erwärmen zersetzt. Die rote Krystallmasse, die die Verbindung $\text{NC}[\text{CH}_2]_4\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ darstellt, schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158° (schwach rosa Krystalle).

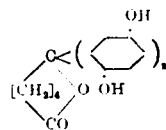
126.6 mg Sbst.: 7 ccm N_2 (21° , 756 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 6.39. Gef. N 6.39.

Nach 2-stdg. Erwärmen mit HCl in der Wasserbadkanone wird reine Ketosäure $\text{HO}_2\text{C}\cdot[\text{CH}_2]_4\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ vom Schmp. 171° gebildet.

In diesem Zusammenhang haben wir auch einige Versuche zur vorläufigen Orientierung über das Verhalten der Adipinsäure gegen andere Phenole angestellt.

1 Mol. Säure und 1 Mol. Hydrochinon werden zusammen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Zinkchlorid bei 150° 4 Stdn. unter Rühren erhitzt. Nach dem Erkalten bildet sich eine rote, glasharte Masse, die nach dem Pulvern einige Male mit Wasser verrührt wird. Aus der roten, zähen Masse erhält man beim Verreiben mit Soda aus 14.6 g Säure und 11 g Hydrochinon neben einem löslichen Teil, der beim Ansäuern mit verd. Salzsäure eine dunkle, klebrige Masse ergibt, als Rückstand 8 g eines grau braunen Pulvers vom Schmp. $110\text{--}120^\circ$. Beim Auskochen mit Wasser geht ein Teil in Lösung, der sich in Form von glänzenden, blaß bräunlichen Nadelchen abscheidet, bei $163\text{--}167^\circ$ schmilzt und die nebenstehende Verbindung darstellt. Der Schmelzpunkt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf 182° erhöht. Mit Essigsäureanhydrid werden zwei Acetylgruppen aufgenommen (Schmelzpunkt der Acetylverbindung 173°).



107.7 mg Sbst. (Acetylverb.): 252.0 mg CO_2 , 54.5 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Ber. C 63.74, H 5.35. Gef. C 63.81, H 5.66.

Genau das umgekehrte Ergebnis erhält man bei Anwendung von Phenol. Wenn man die Zinkchlorid-Schmelze in Wasser löst, das überschüssige Phenol mit Wasserdampf abbläst, die rückständige rote, feste, aber etwas Öl enthaltende Masse in Äther aufnimmt und mit einer Lösung von Natriumbicarbonat ausschüttelt, so bleibt im Äther ein rotes Öl, das nach wiederholtem Umfällen mit Äther-Petroläther, Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure etwas klebrig herauskommt, sich tiefrot in Alkalilauge löst, bei etwa $55\text{--}90^\circ$ schmilzt und wohl das Phenolphthaleinanaloge der Adipinsäure darstellt. Die Reindarstellung gelang noch nicht. Aus der Natriumbicarbonatlösung fällt Salzsäure ein Gemisch von Adipinsäure und Ketosäure $\text{HO}_2\text{C}\cdot[\text{CH}_2]_4\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, das bei etwa $80\text{--}115^\circ$ schmilzt und sich leicht durch Umlösen aus Wasser und Alkohol trennen läßt. Die Ketosäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, die schwerer löslich ist, schmilzt bei 147° (Mischschmelzpunkt mit Adipinsäure $118\text{--}124^\circ$, Ausb. 10 %).

34.9 mg Sbst. (Ketosäure): 83.0 mg CO_2 , 20.2 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 64.83, H 6.35. Gef. C 64.86, H 6.48.

Den Methylester erhält man mit Methylalkohol und Salzsäure. Aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt er bei 74° . Mit Semicarbazid erhält man leicht das Semicarbazon vom Schmp. 196° , mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung vom Schmp. 93° . Aus dem Methylester erhält man mit 1.3-n. Ammoniak beim Stehenlassen über Nacht einen Krystallbrei des Amids, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 192° schmilzt.

135.2 mg Sbst.: 7.05 ccm N_2 (20° , 751 mm Hg).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.00.

Zwecks Darstellung des Nitrils wurde die Verbindung mit PCl_5 behandelt. Es tritt dabei Verharzung ein. Mit POCl_3 in Benzol erhält man dagegen bald eine homogene Flüssigkeit, aus der nach Abdestillieren des Benzols ein fester Rückstand hinterbleibt, der, mit Wasser gewaschen und aus wenig Benzol umkrystallisiert, bei 131° schmilzt.

33.9 mg Sbst.: 88.3 mg CO_2 , 19.4 mg H_2O . — 112.7 mg Sbst.: 6.7 ccm N_2 (20.5° , 755 mm Hg).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 70.90, H 6.45, N 6.89. Gef. C 71.04, H 6.56, N 6.87.

Die Reduktion der Säure nach Clemmensen liefert die beim Erkalten sich in langen Nadeln abscheidende Säure $\text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, die nach Umkrystallisieren aus Aceton bei 109° schmilzt.

35.1 mg Sbst.: 89.5 mg CO_2 , 24.5 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 69.20, H 7.75. Gef. C 69.54, H 7.81.

Pimelinsäure.

Die im vorigen Abschnitt beschriebene Umsetzung mit Resorcin und Zinkchlorid liefert bei Anwendung von Pimelinsäure das in Soda unlösliche Pimelincin als ein Roh bei $210\text{--}218^\circ$, nach gutem Verreiben mit Alkohol bei 238° schmelzendes, analysenreines, gelbbraunes, feines Pulver.

36.5 mg Sbst.: 92.9 mg CO_2 , 17.7 mg H_2O .

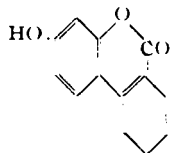
$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 69.92, H 5.56. Gef. C 69.39, H 5.43.

Die Ausbeute beträgt bei Anwendung von zwei Mol. Resorcin nicht ganz 10 %. Bei einem Mol. Resorcin ist die Ausbeute etwas geringer. Das Hauptprodukt stellt die Ketosäure dar, die aus dem roten Soda-Filtrat zusammen mit Pimelinsäure gefällt wird und nach Trennung mit verd. Alkohol bei $124\text{--}126^\circ$ schmilzt. Gelbe Krystallmasse. Ausb. etwa 50 %.

Der Methylester der Ketosäure siedet als hellgelbes, sofort in der Vorlage krystallisierendes Öl unter 0.4 mm bei $250\text{--}255^\circ$. Wir zweifeln nicht, daß auch hier Verfahren 2) sich wird anwenden lassen.

Dey und Dutt*) beschreiben ihr aus Pimelinsäure und Resorcin mit Schwefelsäure entstehendes Produkt als glänzende, braune Nadeln vom Schmp. 164° . Es mag sein, daß es sich hier um ein Gemisch von Pimelincin und Ketosäure handelt, womit allerdings die Analyse der indischen Forscher nicht in Einklang stehen würde. Jedenfalls gelang es uns auch hier nicht, zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen: Die rotgelbe, beim Erkalten zu einem Glas erstarrende Masse wurde nach dem Pulvern in Wasser suspendiert. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge wurde filtriert. Die mit Säure gefällte, dunkle Masse wurde mit heißem Wasser ausgezogen, wobei nur Spuren in Lösung gingen, in 2-n. Ammoniak gelöst, mit Salzsäure kalt gefällt und mehrfach mit 5-proz. Salzsäure ausgezogen. Hierbei schieden sich nach dem Erkalten verschieden hoch schmelzende Flocken ab.

Wie das Adipincin wird das Pimelincin durch Soda leicht verändert. Es war uns aber nicht möglich, das Reaktionsprodukt rein zu fassen. Mit Soda erhält man beim Erwärmen zuerst eine carminrote Lösung, die bald violett und braun wird. Das Na-Salz krystallisiert beim Erkalten aus dieser Lösung aus. Beim Ansäuern der Lösung erhält man zunächst eine schmierige, dann fest werdende, bräunliche Abscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblos wird, bei 172° schmilzt, in alkalischer Lösung prachtvoll blau fluoresciert und vielleicht eine Verbindung folgender Konstitution darstellt:



Das Verhalten gegen Phenol ist ganz ähnlich wie bei der Adipinsäure. Wenn man so wie dort arbeitet, gelingt es, wohl die Ketosäure, nicht aber das Phenolphthalein-Analogon zu fassen. Sie kann aus dem Gemisch mit Pimelinsäure gut durch Hochvak.-Destillation gewonnen werden. (Erstere siedet bei 0.5 mm um 175° , sie selbst bei $240\text{--}245^\circ$.) Die Säure krystallisiert schnell und schmilzt nach Umlösen aus Alkohol bei $140\text{--}141^\circ$.

32.3 mg Sbst.: 77.9 mg CO_2 , 20.3 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 66.07, H 6.83. Gef. C 65.77, H 7.03.

Bernsteinsäure und Glutarsäure.

Mit Rücksicht darauf, daß sowohl das Succinein als auch das Glutarcin bereits bekannt sind, wollen wir uns auf die kurze Beschreibung der mit Resorcin entstehenden bis jetzt noch nicht isolierten Ketosäuren beschränken. Wenn man das mit Bernsteinsäure entstehende, rote Produkt mit Methylalkohol verestert, Wasser und Äther zugibt, von festem, zwischen den Schichten suspendiertem Succinein abfiltriert und den Ätherinhalt fraktioniert, so geht, nachdem sich erst Bernsteinsäureester und Resorcin verflüchtigt haben, unter 0.2 mm bei 206—209° einen kleinen, dunklen Rückstand im Kolben hinterlassend, der Ester $C_6H_5(OH)_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ als dickes, sofort erstarrendes Öl über. Aus Methylalkohol hellgelbe Nadeln (Schmp. 129°). Ausb. etwa 3 % d. Theorie.

30.9 mg Sbst.: 66.4 mg CO_2 , 15.3 mg H_2O .

$C_{11}H_{14}O_5$. Ber. C 58.93, H 5.40. Gef. C 58.61, H 5.54.

Durch Verseifen erhält man die freie Ketosäure. Aus heißem Wasser glänzende Blättchen vom Schmp. 197°.

32.9 mg Sbst.: 68.2 mg CO_2 , 14.2 mg H_2O .

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57.11, H 4.80. Gef. C 56.53, H 4.83.

Die Clemmensen-Reduktion führt zu einer dick-ölgigen Säure, deren Methylester unter 0.4 mm bei 198—200° siedet. Die Krystallisation des Esters beginnt nach einigen Tagen.

Die Ausbeute an Ketosäure steigt sehr stark an, wenn man zur Glutarsäure übergeht. Sie erreicht, wie übereinstimmend mehrere Versuche zeigten, 35 % d. Theorie an $C_6H_5(OH)_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot H$. Der in üblicher Weise erhaltene Methylester siedet unter 0.2 mm bei 218—222°, erstarrt schnell und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 126°.

29.3 mg Sbst.: 64.4 mg CO_2 , 15.6 mg H_2O .

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60.48, H 5.93. Gef. C 59.94, H 5.96.

Durch Verseifen des Esters erhält man die Säure, die sich beim Ansäuern aus der wäßr. Lösung sofort krystallin abscheidet. Silberglänzende Blättchen, Schmp. 181°.

31.2 mg Sbst.: 67.0 mg CO_2 , 14.6 mg H_2O .

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.90, H 5.40. Gef. C 58.56, H 5.24.

Die Clemmensen-Reduktion führt zu einer festen Säure, die sich aus Wasser gut umkrystallisieren läßt. Schmp. 145°.

30.0 mg Sbst.: 68.8 mg CO_2 , 16.7 mg H_2O .

$C_{11}H_{14}O_4$. Ber. C 62.83, H 6.72. Gef. C 62.55, H 6.23.

Methylester: Hellgelbes, dickes Öl, das nach 2 Tagen erstarrt (Sdp._{0.5} 212°, Schmp. 58—60°).

34.2 mg Sbst.: 80.2 mg CO_2 , 21.0 mg H_2O .

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.26, H 7.20. Gef. C 63.95, H 6.87.

Korksäure.

Die aus Korksäure in gleicher Weise erhaltene, gleichfalls rote Zinkchlorid-Schmelze liefert nach Verfahren 1) mit über 40 % Rohausb. die Ketosäure, die sich aus viel heißem Wasser gut umkrystallisieren läßt. Schmp. 145°.

111.5 mg Sbst.: 257.4 mg CO_2 , 67.5 mg H_2O .

$C_{14}H_{18}O_5$. Ber. C 63.14, H 6.82. Gef. C 62.96, H 6.77.

Der Methylester siedet unter 0.5 mm bei 260—264° und wird sofort fest. Schmp. 84°.

Das in Sodalösung unlösliche Produkt, das ursprünglich rotbraun, nach gutem Auswaschen rein gelb ist, und dessen Menge 50 % der angewandten Korksäure beträgt, schmilzt nach Umkrystallisieren aus verd. Aceton bei 187° und ist hellgelb.

122.3 mg Sbst.: 298.5 mg CO_2 , 68.2 mg H_2O .

$C_{20}C_{24}O_6$. Ber. C 67.00, H 6.19. Gef. C 66.56, H 6.24.

Die Analyse ergibt, daß das Diketon $C_6H_2(OH)_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_2$ vorliegt. Es entsteht im Gegensatz zu den niederen Homologen aus Ketosäure und Resorcin in ansehnlicher Ausbeute (55 %).

Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid führte zu einem festen, in Natronlauge unlöslichen Stoff. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt dieser bei 135°.

128.1 mg Sbst.: 300.4 mg CO_2 , 70.7 mg H_2O .

$C_{28}H_{30}O_{10}$. Ber. C 63.85, H 5.71. Gef. C 63.95, H 6.18.

Die Clemmensen-Reduktion führt zu einem Öl, das als Hauptmenge bei 200—208° unter 0,3 mm siedet, bald fest wird und nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 167—168° schmilzt.

107.0 mg Sbst.: 283.4 mg CO_2 , 77.2 mg H_2O .

$C_{26}H_{26}O_4$. Ber. C 72.68, H 7.94. Gef. C 72.23, H 8.07.

Acetylverbindung, aus verd. Alkohol Schmp. 71°.

119.9 mg Sbst.: 298.0 mg CO_2 , 76.7 mg H_2O .

$C_{28}H_{34}O_8$. Ber. C 67.43, H 6.88. Gef. C 67.78, H 7.16.

Azelainsäure.

Mit Rücksicht auf die ausführlichen Versuche mit der Korksäure und der Sebacinsäure haben wir die Azelainsäure lediglich mit 10 Mol. Resorcin umgesetzt, um das Diketon in guter Ausbeute zu fassen. Die Extraktion des Diketons mit Soda ist hier nicht zweckmäßig, da sich ein gallertartiges Na-Salz bildet. Die Trennung erfolgt besser durch Behandlung mit Ammoniak. Die in Lösung gehende Ketosäure wurde nicht näher untersucht. Das Diketon $C_6H_2(OH)_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_2$ ist leuchtend gelb. Schmp. 141—143°. Ausb. 60 %.

118.6 mg Sbst.: 294.3 mg CO_2 , 69.5 mg H_2O .

$C_{31}H_{34}O_6$. Ber. C 67.71, H 6.48. Gef. C 67.68, H 6.56.

Bei der Clemmensen-Reduktion erhält man ein bald krystallisierendes Öl, das unter 0.2 mm bei 320° siedet. Schmp. nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol 127—128°.

121.9 mg Sbst.: 328.2 mg CO_2 , 91.0 mg H_2O .

$C_{31}H_{30}O_4$. Ber. C 73.21, H 8.20. Gef. C 73.43, H 8.35.

Acetylverbindung: Schwach gelbes Öl. Sdp._{0.5} 250—260°.

123.4 mg Sbst.: 308.7 mg CO_2 , 79.9 mg H_2O .

$C_{33}H_{38}O_8$. Ber. C 67.93, H 7.08. Gef. C 68.22, H 7.24.

Sebacinsäure.

Wenn man Sebacinsäure und Resorcin im Verhältnis 1:1 umsetzt, so lassen sich an Diketon 40 %, bei einem Verhältnis von 1:10 fast 85 % bei 140° und 31 % bei 110—115° Reaktionstemperatur isolieren. Das Diketon $C_6H_2(OH)_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_2$ schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 168°.

120.8 mg Sbst.: 301.8 mg CO_2 , 75.1 mg H_2O .

$C_{33}H_{36}O_6$. Ber. C 68.36, H 6.79. Gef. C 68.13, H 6.96.

Die Ketosäure, deren Menge nicht genau ermittelt wurde, erhält man rein durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser und darauf aus verd. Alkohol (glänzende Blättchen; Schmp. 122°).

106.0 mg Sbst.: 254.2 mg CO_2 , 72.5 mg H_2O .

$C_{16}H_{22}O_6$. Ber. C 65.26, H 7.54. Gef. C 65.40, H 7.48.

Sie geht mit Resorcin nach 3 Stdn. mit etwas mehr als 50 % Ausb. in das Diketon über. Nach Verfahren 2 (vergl. S. 1775) ist die Ketosäure sehr viel leichter zu isolieren. Bei der fraktionierten Destillation geht, nachdem der Sebacinsäureester und Resorcin unter 200° abdestilliert sind, der Ketosäureester bei 245°/0.3 mm unter Hinterlassung eines bei dieser Temperatur etwas zersetzten Diketons als gelbes, schnell erstarrendes Öl über. Ausb. 40%.

119.3 mg Sbst.: 288.2 mg CO₂, 82.3 mg H₂O.

C₁₇H₃₄O₅. Ber. C 66.19, H 7.85. Gef. C 65.88, H 7.72.

Das Diketon ist widerstandsfähig gegen Natronlauge und Soda-Lösung sowie gegen kalte konz. Salzsäure. Wird es im Rohr mit Salzsäure auf 110° erwärmt, so erhält man eine feste, rote Masse, aus der man durch Extraktion mit Sodalösung Spuren an unlöslichem Diketon zurückbehält. Die in Soda lösliche Säure besteht nur aus Sebacinsäure; Ketosäure war nicht nachweisbar.

Durch Acetylieren des Diketons erhält man ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 108–109° schmilzt.

123.4 mg Sbst.: 295.9 mg CO₂, 72.8 mg H₂O.

C₃₀H₅₄O₁₀. Ber. C 64.95, H 6.18. Gef. C 65.40, H 6.60.

Acetylbestimmung: 593.3 mg Sbst.: 42.25 n/10-NaOH = 253.5 mg CH₃.CO₂H.

Ber. 256.9 mg CH₃.CO₂H.

Dey und Dutt beschreiben das Diketon als gelbe Nadeln, die bei 166° sintern. Dieses Produkt ist mit dem von uns erhaltenen, bei 168° schmelzenden, vielleicht identisch, jedoch konnten wir auch hier mit Schwefelsäure neben einem dunklen Öl nur eine kleine Menge eines hellroten Pulvers vom Schmp. 40–60° fassen.

Der nach Clemmensen reduzierte Ester C₈H₃(OH)₂. [CH₂]₉.CO₂.CH₃ siedet unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes bei 243–245°/0.4 mm.

29.4 mg Sbst.: 74.6 mg CO₂, 23.3 mg H₂O.

C₁₇H₃₀O₄. Ber. C 69.34, H 8.91. Gef. C 69.20, H 8.87.

Durch Verseifen erhält man eine etwas klebrige Säure, die nach Lösen in Äther und Ausfällen mit Petroläther bei 91° schmilzt. In kleiner Menge destilliert die Säure unverändert bei 260°/0.2 mm.

29.9 mg Sbst.: 74.7 mg CO₂, 22.8 mg H₂O.

C₁₆H₂₄O₄. Ber. C 68.52, H 8.63. Gef. C 68.14, H 8.53.

Aus dem Diketon erhält man bei der Clemmensen-Reduktion nach der Aufnahme in Äther eine etwas klebrige Krystallmasse, die nach Hinterlassung eines kleinen Rückstandes bei 320°/0.1 mm siedet und nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 154° schmilzt. Sie stellt die Verbindung C₈H₃(OH)₂. [CH₂]₁₀. C₈H₃(OH)₂ dar.

124.2 mg Sbst.: 334.3 mg CO₂, 93.2 mg H₂O.

C₃₁H₅₀O₄. Ber. C 73.70, H 8.44. Gef. C 73.41, H 8.40.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 64°.

126.3 mg Sbst.: 317.0 mg CO₂, 83.6 mg H₂O.

C₃₀H₅₀O₅. Ber. C 68.40, H 7.28. Gef. C 68.47, H 7.41.

Zum Vergleich mit den Versuchen in der Adipinsäurereihe wurde einerseits Sebacinsäuredinitril mit Resorcin, andererseits Sebacinsäure mit Phenol umgesetzt. Bei der Umsetzung des Nitrils mit Resorcin genau in der oben beschriebenen Weise und Erwärmen des öligen Ketimidhydrochlorids mit Wasser erhielt man ein in Wasser unlösliches nicht erstarrendes Öl. Dieses wurde mit Salzsäure im Rohr auf 110° erhitzt. Die entstandene, feste Masse wurde mit Soda in das Diketon (etwa 10%) und die Ketosäure (etwa 90%) zerlegt.

Die mit Phenol entstandene, orangefarbene, etwas klebrige Masse lieferte nach Verreiben mit Wasser und Bicarbonat-Lösung ein darin unlösliches, aber in Äther lösliches, rotes Öl, das nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther fest wurde. Das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 196° schmelzende, farblose Produkt erwies sich als reines Diketon C₈H₄(OH).CO.[CH₂]₈.CO.C₈H₄.OH.

33.1 mg Sbst.: 90.5 mg CO₂, 22.8 mg H₂O.

C₃₁H₅₀O₄. Ber. C 74.53, H 7.40. Gef. C 74.57, H 7.71.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 117°.

3.67 mg Sbst.: 9.55 mg CO₂, 2.36 mg H₂O.

C₁₆H₃₀O₄. Ber. C 71.20, H 6.90. Gef. C 70.93, H 7.19.

Das bei seiner Bildung zunächst ölige Semicarbazon wird langsam fest und zersetzt sich bei 180°.

Der in Bicarbonat lösliche Teil wurde mit Salzsäure ausgefällt und fraktioniert. Nachdem die Sebacinsäure übergegangen war, destillierte bei 240—265°/3 mm die Ketosäure $C_6H_5(OH)_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 110° schmilzt. Sie ist blaßgelb.

34.1 mg Sbst.: 86.4 mg CO_2 , 24.5 mg H_2O .

$C_{16}H_{22}O_4$. Ber. C 69.01, H 7.97. Gef. C 69.10, H 8.04.

Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid bildet sich das in Soda unlösliche Anhydrid der acetylierten Säure vom Schmp. 82—83°.

30.2 mg Sbst.: 77.1 mg CO_2 , 20.1 mg H_2O .

$C_{36}H_{46}O_9$. Ber. C 69.42, H 7.44. Gef. C 69.63, H 7.45.

Undekamethylendicarbonsäure.

Der Versuch wurde auch hier lediglich mit 10 Mol. Resorcin ausgeführt. Die übliche Aufarbeitung mit Soda lieferte nur Spuren Ketosäure und mit 80 % Ausbeute das Diketon $C_6H_5(OH)_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot C_6H_5(OH)_2$, das nach Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe Krystalle bildet und bei 146° schmilzt.

107.0 mg Sbst.: 272.1 mg CO_2 , 72.1 mg H_2O .

$C_{26}H_{32}O_6$. Ber. C 69.88, H 7.51. Gef. C 69.35, H 7.54.

Die farblose Acetylverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 57°.

112.6 mg Sbst.: 274.0 mg CO_2 , 65.2 mg H_2O .

$C_{33}H_{40}O_{10}$. Ber. C 66.41, H 6.76. Gef. C 65.91, H 6.48.

Bei der Reduktion nach Clemmensen erhält man ein rötliches, beim Erkalten erstarrendes Öl, das nicht destillierbar ist und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 127° schmilzt.

121.0 mg Sbst.: 333.0 mg CO_2 , 101.4 mg H_2O .

$C_{26}H_{36}O_4$. Ber. C 74.94, H 9.06. Gef. C 75.05, H 9.38.

Acetylverbindung: In Alkali unlösliches, dickes Öl. Sdp._{0.1} 320°.

130.2 mg Sbst.: 335.3 mg CO_2 , 92.2 mg H_2O .

$C_{33}H_{44}O_8$. Ber. C 69.68, H 7.80. Gef. C 70.24, H 7.92.

Tetradekamethylendicarbonsäure.

Bei der Umsetzung mit Resorcin erhielten wir auch hier die Ketosäure und das Diketon in verschiedenen Mengen je nach dem Verhältnis der angewandten Menge Resorcin. Neben dem Diketon erhält man bei Anwendung von 1 Mol. Resorcin etwa 40 % Ketosäure, bei 2 Mol. Resorcin etwas über 30 % und bei 10 Mol. Resorcin keine Ketosäure.

Das Diketon $C_6H_5(OH)_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot C_6H_5(OH)_2$ schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 162°; das feine, gelbbraune Pulver ist in Äther ziemlich schwer, in Soda verhältnismäßig leicht löslich.

24.3 mg Sbst.: 63.5 mg CO_2 , 17.3 mg H_2O .

$C_{28}H_{36}O_6$. Ber. C 71.45, H 8.14. Gef. C 71.26, H 7.98.

Die Ketosäure $C_6H_5(OH)_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2H$ läßt sich am besten nach dem Verfahren 2 (vergl. S. 1775) gewinnen. Nach Veresterung der Schmelze mit Methanol geht beim Destillieren zunächst bei 160—165°/0.2 mm etwas Resorcin und der Methylester der Säure und anschließend bei 260—270° unter Hinterlassung des Diketons der Methyl-ester der Ketosäure als gelbes Öl über, das bald fest wird. Schmp. 89—90°.

28.7 mg Sbst.: 74.3 mg CO_2 , 24.1 mg H_2O .

$C_{23}H_{30}O_5$. Ber. C 70.41, H 9.25. Gef. C 70.61, H 9.40.

Die Verseifung des Esters mit Kalilauge liefert die Ketosäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 113—115° schmilzt.

34.4 mg Sbst.: 87.7 mg CO₂, 27.6 mg H₂O.

C₂₂H₃₄O₆. Ber. C 69.84, H 9.00. Gef. C 69.54, H 9.08.

Durch Reduktion nach Clemmensen erhält man die Säure C₆H₃(OH)₂·[CH₂]₁₆·CO₂H, die, aus verd. Methanol umkrystallisiert, bei 114—117° schmilzt. Sie läßt sich in kleinen Mengen ohne Zersetzung destillieren. Sdp._{0.2} 270°.

33.4 mg Sbst.: 87.9 mg CO₂, 30.2 mg H₂O.

C₂₂H₃₆O₄. Ber. C 72.51, H 9.89. Gef. C 71.77, H 10.12.

Der Methylester (Sdp._{0.2} 240—250°) erstarrt bald und schmilzt bei 82°.

30.9 mg Sbst.: 82.0 mg CO₂, 28.4 mg H₂O.

C₂₃H₃₈O₄. Ber. C 73.02, H 10.13. Gef. C 72.37, H 10.29.

Hexadekamethylendicarbonsäure.

Die Säure wurde im Verhältnis 1:10 mit Resorcin umgesetzt, wobei an Ketosäure nur Spuren gebildet wurden. Das Diketon C₆H₃(OH)₂·CO·[CH₂]₁₆·CO·C₆H₃(OH)₂ stellt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ein braungelbes Pulver vom Schmp. 139—140° dar. Schwer löslich in Alkohol und Aceton.

106.6 mg Sbst.: 284.3 mg CO₂, 82.2 mg H₂O.

C₃₀H₄₂O₆. Ber. C 72.24, H 8.50. Gef. C 72.74, H 8.63.

Acetylverbindung: Hellgelb; aus Alkohol Schmp. 90°.

117.0 mg Sbst.: 294.0 mg CO₂, 77.8 mg H₂O.

C₃₈H₅₀O₁₀. Ber. C 68.42, H 7.56. Gef. C 68.57, H 7.44.

Bei der Reduktion nach Clemmensen erhält man ein gelbrotes, bald erstarrendes Öl. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rotgelbe Krystalle vom Schmp. 143°.

107.8 mg Sbst.: 302.1 mg CO₂, 96.3 mg H₂O.

C₃₀H₄₆O₄. Ber. C 76.53, H 9.88. Gef. C 76.45, H 10.00.

Die Acetylverbindung ist ölig und wird allmählich fest. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol schmilzt sie bei 65°.

112.0 mg Sbst.: 292.7 mg CO₂, 88.1 mg H₂O.

C₃₈H₅₄O₈. Ber. C 71.42, H 8.51. Gef. C 71.28, H 8.80.

250. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Endgültige Konstitutionsaufklärung des Robinins.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 27. September 1941.)

Das in den Blüten der falschen Akazie (*Robinia pseudoacacia* L.) enthaltene Glykosid Robinin wurde von Zwenger und Dronke¹⁾ aufgefunden und von E. Schmidt²⁾ bzw. Waliaschko³⁾ näher untersucht. Nach einer Spaltung des Robinins mit einem Enzym aus den Samen von *Rhamnus utilis* glaubte Charaux⁴⁾ neben Kämpferol ein amorphes Trisaccharid erhalten zu haben, das er Robinose nannte. Die Nacharbeitung dieser Untersuchung lehrte uns jedoch, daß bei dieser enzymatischen Spaltung eine Triose überhaupt nicht entsteht und aus dem Reaktionsgemisch als schwer lösliches

¹⁾ A. 1861, Suppl. II, 257.

²⁾ Arch. Pharmaz. 242, 220 [1904].

³⁾ Arch. Pharmaz. 242, 383 [1904].

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. biol. 8, 915 [1926] (C. 1926 II, 2922).