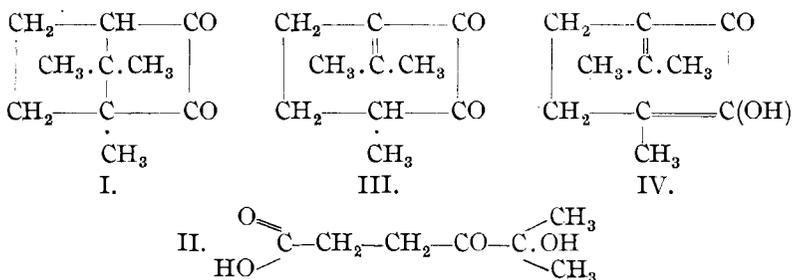


314. Maria Bredt-Savelsberg, Karl Zaunbrecher und Luise Knieke: Über die Manassesche Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$ aus Campherchinon.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

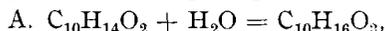
(Eingegangen am 11. Juli 1927.)

Beim Studium der verschiedenartigen Umwandlungen, die das Brückensystem des Camphans erleiden kann, haben wir unsere Aufmerksamkeit auch den Einwirkungsprodukten von konz. Schwefelsäure auf Campherchinon zugewandt, die zuerst von Manasse und Samuel¹⁾ beschrieben worden sind. Campherchinon, $C_{10}H_{14}O_2$ (I), wandelt sich unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure in zwei Verbindungen um, die die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$ und $C_{10}H_{16}O_3$ besitzen. Für das erste der beiden Reaktionsprodukte, das Manassesche „Isochinon“, hat Bredt durch Abbau zur δ -Dimethyl- δ -oxy-lävulinsäure (II) gezeigt, daß es durch Aufrichtung der Isopropylgruppe aus Campherchinon entstanden ist²⁾, ähnlich wie sich Carvenon aus Campher bildet³⁾, und ihm Formel III gegeben. In diesem



ortho-Diketon III ist jedoch, wie Manasse und Samuel nachgewiesen haben, im freien Zustand eine Ketogruppe enolisiert: es stellt also das $\Delta^{1,4(8)}$ -Terpadienol-(2)-on-(3) (IV) dar⁴⁾.

In der Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$, deren Entstehung aus Campherchinon summarisch durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



haben Manasse und Samuel eine Keto-carbonsäure erkannt, die sie unter Annahme eines komplizierten Reaktionsverlaufes bei ihrer Bildung aus Campherchinon als eine Trimethyl-keto-cyclopentan-essigsäure (V) formulieren. Für die Aufstellung dieser Formel einer δ -Keton-säure ist wohl die große Beständigkeit der Säure $C_{10}H_{16}O_3$ gegen Mineralsäuren und Alkalien entscheidend gewesen. Wir haben die Angaben von Manasse und Samuel eingehend nachgeprüft und sind ebenfalls zu der Überzeugung gekommen, daß Carbonyl- und Carboxylgruppe in δ -Stellung zueinander stehen müssen. Da Campher-, „isochinon“ und die Keto-säure, wie Manasse und Samuel

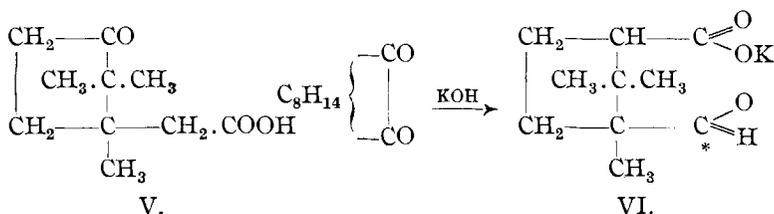
¹⁾ B. **30** 3157 [1897], **31**, 3258 [1898], **35**, 3829 [1902].

²⁾ A. **314**, 389 [1900].

³⁾ A. **314**, 369 [1900]; vergl. über die Bedeutung dieser Umwandlung für die Aufstellung der „Bredtschen Regel“ A. **437**, 1 [1924].

⁴⁾ B. **35**, 3833 [1902]. Absättigung der semicyclischen Doppelbindung würde zum Bucco-campher führen, der ebenfalls als ungesättigter Keto-alkohol auftritt. Wallach, A. **437**, 148 [1924].

gefunden haben, in keinem genetischen Zusammenhang stehen, verdanken beide Verbindungen offenbar verschiedenen Umwandlungen des Camphan-Systems ihre Bildung. Neben der Brücken-Aufrichtung kommt eine Ringspaltung in Frage, die beim Campherchinon unter dem Einfluß der verschiedensten Reagenzien besonders leicht zwischen den Carbonylgruppen erfolgt⁵⁾. So kann man durch Behandeln mit Kalilauge eine Ringsprengung und Wasser-Addition an dieser Stelle vornehmen und erhält die Campher-*tert.-sek.-aldehyd-säure*⁶⁾ (VI):



Da, wie die summarische Gleichung A zeigt, die Keton-säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ebenfalls durch Addition von H_2O an Campherchinon entsteht, haben wir versucht, sie mit der Campher-*tert.-sek.-aldehyd-säure* in Zusammenhang zu bringen. Versuche, die fertig gebildete Aldehyd-säure mit konz. Schwefelsäure in die isomere Keton-säure umzulagern, sind erfolglos gewesen, ein Ergebnis, das keineswegs gegen die Öffnung des Ringes an der angenommenen Stelle spricht. Denn ein bei einer Reaktion gewissermaßen „in statu nascendi“ auftretendes Zwischenprodukt ist bedeutend umwandlungsfähiger als im isolierten Zustande, in dem es sich unter gleichen Reaktionsbedingungen als beständig erweisen kann⁷⁾. Für die Art und Weise, in der die „in statu nascendi“ auftretende Campher-*tert.-sek.-aldehyd-säure*⁸⁾ weiter verändert werden kann, geben folgende Reaktionen einen Fingerzeig: Campholamin gibt bei der Diazotierung nicht, wie zu erwarten, einen primären, den Campholalkohol, sondern einen tertiären Alkohol⁹⁾; der primäre Campholalkohol, der durch Reduktion des Campholsäure-esters gewonnen werden kann, geht beim Behandeln mit Bromwasserstoff nicht in das entsprechende Bromid über, sondern verwandelt sich unter HBr-Verlust in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der durch Aboxydation zu Trimethyl-adipinsäure als ein Tetramethyl-tetrahydro-benzol bestimmt worden ist¹⁰⁾. In beiden Fällen geht die Umwandlung an dem in Formel VI mit * bezeichneten C-Atom vor sich, und in beiden Fällen erfolgt Erweiterung des Fünfringes

⁵⁾ Läßt man z. B. Campherchinon in ätherischer Lösung längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt stehen, so verblaßt die intensiv gelbe Farbe, und man kann Campher-säure-anhydrid aus der Lösung isolieren. Noch leichter erfolgt die Aufspaltung beim 6-Methyl-campherchinon. Unveröffentlichte Versuche.

⁶⁾ Bredt, Journ. prakt. Chem. [2] **95**, 63 [1917], **96**, 65 [1917].

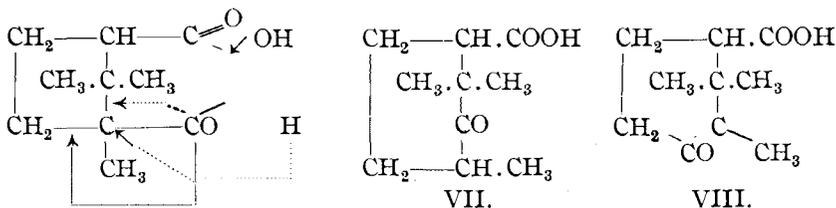
⁷⁾ Lipp, A. **436**, 277 u. 278 [1924]; vergl. auch F. R. Goss und Chr. Kelk Ingold, Journ. chem. Soc. London **127**, 2776 [1925]; C **1926**, I 2096.

⁸⁾ Es kann natürlich auch ein ähnlich gebauter Molekülstumpf als Zwischenphase beim Übergang von Campherchinon in die Keto-säure angenommen werden.

⁹⁾ Bredt, Journ. prakt. Chem. [2] **96**, 71 [1917], daselbst Angabe älterer Literatur.

¹⁰⁾ Briellmann, Dissertat. Basel 1923. — Der gleiche Kohlenwasserstoff entsteht aus Campholalkohol bei der Wasser-Abspaltung mit ZnCl_2 .

zum Sechsring¹¹⁾. Aus Campherchinon könnte demnach eine Keto-säure entstehen, die entweder Formel VII oder VIII besitzt, je nachdem, ob die seitliche Carbonylgruppe in der Richtung der gestrichelten oder der ausgezogenen Pfeillinie in den Fünfring hineingeleitet:



Da unsere Versuche, sowie auch Manasses Beobachtungen für die δ -Stellung von Carbonyl zu Carboxyl sprechen, haben wir uns für Formel VIII entschieden¹²⁾.

Die Manassesche Keton-säure C₁₀H₁₆O₃ ist nun im Jahre 1925 Gegenstand einer Untersuchung von Gibson und Simonsen gewesen¹³⁾, die durch Salpetersäure-Oxydation aus ihr die von Perkin und Thorpe¹⁴⁾ dargestellte dreibasische Säure C₉H₁₄O₆ (IX) gewonnen haben. Durch Auffindung dieses Oxydationsproduktes ist die Manassesche Formel V widerlegt worden. Gibson und Simonsen haben daraufhin ihrerseits Formel VII für die Keton-säure angenommen, allerdings beiläufig erwähnt, daß auch aus der Verbindung VIII die gleiche dreibasische Säure entstehen könne¹⁵⁾.

Der endgültige Beweis für Formel VIII ist von uns dadurch erbracht worden, daß wir vom Äthylester und vom Methylester der Keton-säure die Benzylidenverbindungen dargestellt und somit die Anwesenheit der Gruppe —CH₂—CO— gezeigt haben¹⁶⁾. Inzwischen haben sich auch Simonsen und Mitarbeiter für Formel VIII entschieden¹⁷⁾. Die Darstellung einer Benzylidenverbindung ist ihnen allerdings nicht geglückt. Sie stützen die Änderung ihrer Anschauung auf die aus einem Dibrom-methylester der Säure erhältlichen Umwandlungsprodukte und die Reaktionen der von ihnen allerdings nicht in reinem Zustand gewonnenen Isonitrosoverbindung des Methylesters der Keton-säure.

Die 2.2.3-Trimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(I) kann als Keton-säure mit der Ketogruppe benachbarten Wasserstoffatomen unter geeigneten Bedingungen in die Enolform übergehen; die freie Säure jedoch, sowie auch ihre Ester stellen, wie ihre Reaktionen zeigen, und vor allem die Molekularrefraktion des Äthylesters beweist, im unbeeinflussten Zustand die reine Ketoform (VIII) dar. Die Bildung des Acetates der Enolform (X), die

¹¹⁾ Abgesehen von den Reaktionsbedingungen, scheint auch die Häufung von Methylgruppen die Erweiterung eines Fünfringes zum Sechsring zu begünstigen; vergl. die Bildung des R-Homo-camphenilons, Lipp, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 52 [1922].

¹²⁾ Zaunbrecher, Dissertat., Aachen 1924.

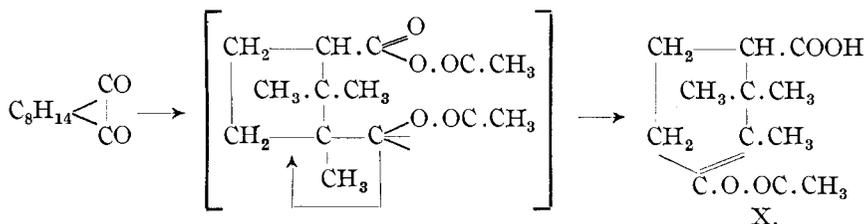
¹³⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1294 [1925]; C. **1925**, II 920.

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **85**, 135 [1904]; C. **1904**, I 727.

¹⁵⁾ I. c. Fußnote. ¹⁶⁾ Luise Knieke, Dissertat., Aachen 1926.

¹⁷⁾ Madhay Balaji Bhagrat und John Lionel Simonsen, Journ. chem. Soc. London **1927**, 77; C. **1927**, I 1956.

Simonsen und Aswath Narain Rao (l. c.) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf Campherchinon beobachtet haben, läßt sich in ähnlicher Weise erklären, wie die Entstehung des Trimethyl-tetrahydro-benzols aus Campholalkohol und $ZnCl_2$ ¹⁸⁾:



Aus der durch Reduktion der Keton-säure $C_{10}H_{16}O_3$ entstehenden Oxy-säure $C_{10}H_{18}O_3$ haben wir die Acetylverbindung und ein Anhydrid gewonnen. Wir haben auch die Bromierung der wasser-freien Keton-säure in trockenem Chloroform untersucht und haben dabei eine Dibrom-keton-säure, ein gebromtes Lacton und eine brom-freie, in Alkalicarbonat unlösliche Verbindung (ungesättigtes Lacton?) gewinnen können. Wir veröffentlichen unsere Ergebnisse im Hinblick auf die Versuche von Simonsen und seinen Mitarbeitern, vermeiden aber, für die erhaltenen Brom-Abkömmlinge der Trimethyl-cyclohexanon-carbonsäure jetzt schon Konstitutionsformeln zu geben.

Beschreibung der Versuche.

1. Die Keton-säure $C_{10}H_{16}O_3$ (2.2.3-Trimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), VIII)

wurde nach den Angaben von Manasse und Samuel (l. c.) hergestellt. Die Ausbeute an krystallisierter Säure $C_{10}H_{16}O_3 + H_2O$ betrug durchschnittlich 75% d. Th.; aus den wäßrigen Laugen konnte durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat und Ausäthern stets noch soviel Keton-säure gewonnen werden, daß die Ausbeute fast quantitativ war. Schmp. der krystallwasser-haltigen Säure 67—68°. Da es für einige Zwecke wünschenswert war, die Säure wasserfrei zu erhalten, unterwarfen wir sie der Vakuum-Destillation nach vorausgegangener Trocknung ihrer ätherischen Lösung mit $MgSO_4$. Es ist dies ein schnell und nur unter geringen Verlusten zum Ziel führendes Verfahren. Sdp.₃ 150°. Die destillierte Säure erstarrt langsam; sie gibt keine Reaktion mit Eisen(III)-chlorid.

Das Semicarbazon (Zers.-Pkt. 220°) ist in Natriumcarbonat löslich.

4.790 mg Sbst. 0.727 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{11}H_{19}O_3N_3$ (M.-G. 241.18). Gef. N (17.43) + 0.07%.

2. Der Methylester der Keton-säure

wurde aus wasser-freier Säure durch Lösen in der 10-fachen Menge absol. Methanols, Einleiten von trockenem HCl-Gas und ca. 7-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad dargestellt. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in eine 33-proz. Sodalösung schied sich der Ester sogleich krystallin ab.

¹⁸⁾ vergl. Fußnote 10.

Es wurden z. B. erhalten: aus 5 g Keton-säure 5.25 g kryst. Ester (theor. 5.38 g), aus 7.5 g Keton-säure 7.4 g kryst. Ester (theor. 8.07 g). Das Auftreten öligen Esters, wie es Gibson und Simonsen¹⁹⁾ beschreiben, wurde bei dieser Arbeitsweise nicht beobachtet. Schmp. des 1-mal aus Methanol umkrystallisierten Produktes 81—83° in Übereinstimmung mit Manasse und Samuel. Keine Färbung mit Eisen(III)-chlorid.

Aus diesem Ester erhielten wir nur das Semicarbazon vom Zers.-Pkt. 233° (Thiele).
3.928, 3.820 mg Sbst.: 0.561 ccm N (17°, 754 mm), 0.540 ccm N (17°, 754 mm).
C₁₂H₂₁O₃N₃ (255.2). Gef. N (16.47) +0.21, +0.04%.

3. (5)-Benzyliden-2.2.3-trimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester.

3 g Keton-säure-methylester wurden mit 3 g Benzaldehyd (theoret. erforderlich 1.605 g) und Natriumäthylat als Kondensationsmittel in absol.-ätherischer Lösung 7 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Es bildete sich ein Niederschlag von Natriumverbindungen, der abfiltriert (Filtrat = Lösung B) und im Soxhlet mit Äther extrahiert wurde (Lösung A). Er bestand größtenteils aus benzoesaurem Natrium. Das Filtrat der Natriumsalze (Lösung B) wurde mit Sodalösung durchgeschüttelt und ausgeäthert. Diese ätherische Lösung wurde mit Lösung A vereinigt und der Rückstand nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers einer 2-maligen sorgfältigen Vakuumdestillation unterworfen. Der Benzyliden-ketonsäure-methylester ging bei 1.75 mm und 180° als dickflüssiges Öl über.

19.99, 21.59 mg Sbst.: 55.1, 59.41 mg CO₂, 14.21, 15.21 mg H₂O.
C₁₈H₂₂O₃ (286.18). Gef. C (75.48) —0.3, —0.43%, H (7.75) +0.2, +0.13%.

4. Der Äthylester der Keton-säure

wurde in gleicher Weise wie der Methylester dargestellt.

Sdp.₃ 115—117°; $n_D^{11.3} = 1.46858$; $d_4^{11.3} = 1.0382$; M.-R._D gef. 56.87; M.-R._J ber. für C₁₂H₂₀O₂''O' = 57.08; E_J = —0.21.
 $d_4^{18.4} = 1.0331$; $[\alpha]_D^{18.4} = +38.52^0$.

Der Drehungswert blieb im Verlauf mehrerer Tage unverändert. Der Ester gab keine Reaktion mit Eisen(III)-chlorid.

Das in der üblichen Weise dargestellte Semicarbazon des Äthylesters zeigte nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Wasser den Zers.-Pkt. 208° (Berl-Block²⁰⁾).

3.372, 3.272 mg Sbst.: 0.459 ccm N (19°, 747 mm), 0.456 ccm N (20°, 741 mm).
C₁₃H₂₃O₃N₃ (269.21). Gef. N (15.61) +0.03, +0.22%.

Die Substanz bestand jedoch aus zwei verschiedenen Krystallarten (Nadeln und Blättchen), von denen die eine Form: glänzende, unregelmäßig sechseckige Blättchen durch wiederholtes Umkrystallisieren einheitlich gewonnen werden konnte. Zers.-Pkt. 216.4° (Berl-Block).

2.772 mg Sbst.: 0.387 ccm N (23°, 747 mm). — 5.060, 4.760 mg Sbst.: 10.790, 10.125 mg CO₂, 3.84, 3.67 mg H₂O.
C₁₃H₂₃O₃N₃ (269.21). Gef. N (15.61) +0.21%, C (57.95) +0.21%, +0.06%. H (8.61) —0.12%, +0.02%.

Da die niedriger schmelzende Substanz ebenfalls den N-Gehalt des Semicarbazons besitzt, handelt es sich wahrscheinlich um Stereoisomere²¹⁾.

¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1294 [1925]. ²⁰⁾ B. **60**, 811 [1927].

²¹⁾ vergl. die beiden isomeren Semicarbazone des Methylesters, die Gibson und Simonsen (l. c.) beschreiben.

5. (5)-Benzyliden-2.2.3-trimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester.

Die Verbindung wurde genau wie das entsprechende Methylderivat gewonnen mit dem Unterschied, daß vor der Vakuum-Destillation der unveränderte Benzaldehyd mit Wasserdämpfen abgetrieben wurde. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels 2-mal sorgfältig im Vakuum destilliert. Sdp._{0,3} 150—155°.

0.3210 g Benzyliden-ketonsäure-äthylester wurden mit 20 ccm methylalkoholischem Kali 8 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Sie verbrauchten 0.060596 g KOH zur Verseifung. E.-Z. gef. 184.5; ber. 186.9. — 22.020, 20.990 mg Sbst.: 61.150, 58.220 mg CO₂, 16.110, 15.140 mg H₂O.

C₁₉H₂₄O₃ (300.19). Gef. C (75.95) — 0.21, — 0.31 %; H (8.06) + 0.13, + 0.00 %.

6. Dibrom-ketonsäure C₁₀H₁₄O₃Br₂.

Wir ließen auf frisch destillierte, wasser-freie Keton-säure C₁₀H₁₆O₃ in trockenem Chloroform Brom einwirken und fanden, daß der Verlauf der Reaktion von der Temperatur abhängig war. Arbeiteten wir mit Eiskühlung, so erhielten wir, wie die Zusammenstellung einiger Versuche in der Tabelle zeigt, geringere Ausbeuten an bromierter Säure als bei der Einwirkung des Broms ohne Kühlung, wobei sich das Reaktionsgemisch kräftig erwärmte und reichlich Bromwasserstoff entwich. Die in Chloroform schwer lösliche bromierte Säure schied sich gegen Ende der Reaktion in guter Ausbeute fast rein ab.

Sie ist schwer löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, leichter löslich in Essigester. Zum Umkrystallisieren verwendet man zweckmäßig ein Gemisch von Essigester mit einem der drei zuerst genannten Lösungsmittel. Schmp. 158—159° unt. Zers. (beim Einbringen des Schmelzpunkts-Röhrchens in den auf ca. 150° vorgewärmten Apparat oder im Thieleschen Apparat bestimmt).

Vers. Nr.	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	ccm Br ₂	auskryst. Dibrom-ketonsäure	ccm CHCl ₃	weitere Reaktionsbedingungen
1	16.2	8.82	— Lösung auf Lacton verarbeitet ²²⁾ .	30	mit Eiskühlung
2	8.15	4.44	„	20	„
3	6.75	3.67	„	15	„
4	12.00	6.53	„	30	„
5	7.50	4.10	3.5 g	40	mit Wasserkühlung
8	6.00	3.30	5.0 g	15	ohne Kühlung
9	8.25	4.49	8.0 g	20	„
10	7.00	3.81	7.25 g	20	„

0.1483 g Sbst.: 0.1635 g AgBr. — 4.578 mg Sbst.: 4.991 mg AgBr.

C₁₀H₁₄O₃Br₂ (341.95). Gef. Br (46.74) + 0.18, — 0.34 %.

Eine Titration der Dibrom-ketonsäure zur Bestimmung ihrer Basizität scheiterte an der Leichtigkeit, mit der eines der beiden Bromatome abgespalten wird. Bei der Einwirkung von verd. Sodalösung geht die Dibrom-ketonsäure zunächst als Natrium-salz in Lösung; nach kurzer Zeit scheidet sich eine brom-haltige Substanz ab, ein Monobrom-lacton (vergl. den folgenden Abschnitt). Diese Umwandlung erfolgt auch, wenn

²²⁾ vergl. unter Abschnitt 7.

eine ätherische Lösung der Dibrom-ketosäure mit Sodalösung durchgeschüttelt wird. Eine Trennung von Dibrom-ketonsäure und Monobrom-lacton ist daher auf diesem Wege nicht durchführbar.

7. Monobrom-lacton C₁₀H₁₃O₃Br.

Beim Bromieren der Keton-säure C₁₀H₁₆O₃ unter Eiskühlung (vergl. die Versuche 1—4 der Tabelle) blieb die Abscheidung von Dibrom-ketosäure aus. Es gelang, aus dem öligen Chloroform-Rückstand durch Behandeln mit wäßriger Sodalösung und Ausäthern ein einheitliches brom-haltiges Produkt zu gewinnen, das, aus Methanol umkrystallisiert, derbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 116—117° lieferte.

3.905, 3.297 mg Sbst.: 6.570, 5.525 mg CO₂, 1.940, 1.480 mg H₂O. — 0.1371 g, 3.550 mg Sbst.: 0.0998 g, 2.572 mg AgBr.

C₁₀H₁₃O₃Br (261.02). Gef. C (45.97) — 0.08, — 0.27%; H (5.02) + 0.54, + 0.00%; Br (30.62) + 0.36, + 0.21%.

Bei längerem Stehenlassen des Monobrom-lactons mit Sodalösung erhielten wir einen in Soda unlöslichen, in feinen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmp. 211—212°, der nur noch Spuren Brom enthielt.

5.179, 5.118, 3.160 mg Sbst.: 12.450, 12.310, 7.610 mg CO₂, 3.03, 2.99, 1.90 mg H₂O.
Gef. C 65.56, 65.60, 65.68%; H 6.55, 6.54, 6.73%.

Die Werte deuten auf die Formel C₁₀H₁₂O₃ (180.10) mit 66.61% C und 6.72% H hin.

8. 2.2.3-Trimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1).

Die Reduktion der Keton-säure C₁₀H₁₆O₃ wurde nach Manasse und Samuel (l. c.) mit Natrium-amalgam unter Einleiten von CO₂ vorgenommen. Beim Ansäuern schied sich das Reaktionsprodukt krystallinisch ab, und zwar aus 10 g Keton-säure ca. 8 g. Durch Aussalzen und Ausäthern konnten noch weitere 2 g Oxy-säure von geringerer Reinheit erhalten werden. Die Oxy-säure krystallisiert aus Wasser in langen, seidenglänzenden Nadeln mit 1 Mol. H₂O; aus Benzol kann sie wasser-frei erhalten werden und schmilzt dann bei 132—134°.

Erhitzten wir die Oxy-säure C₁₀H₁₆O₃ mit Essigsäure-anhydrid auf 140—150°, so erhielten wir keine ungesättigte Säure, sondern es bildete sich zunächst durch Verestern der Hydroxylgruppe mit Essigsäure die Acetyloxy-säure C₁₂H₂₀O₄, bei längerem Erhitzen schien Anhydrisierung dieser Acetyloxy-säure einzutreten. Die Trennung der beiden Körper geschah mit Hilfe von Sodalösung, die bei schnellem Arbeiten das Anhydrid ungelöst ließ, die Acetyloxy-säure hingegen als Natriumsalz in Lösung brachte. Das Anhydrid konnte mit Äther aufgenommen und dann als Äther-Rückstand gewonnen werden; die Acetyloxy-säure fiel beim Ansäuern der Sodalösung aus. Sie krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H₂O; Schmp. der krystallwasserhaltigen Säure 85—87° (bei 78° beginnt die Krystallwasser-Abgabe).

4.748, 4.941 mg Sbst.: 10.190, 10.575 mg CO₂, 3.79, 3.94 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₄ + H₂O (246.18). Gef. C (58.49) + 0.07, — 0.12%; H (9.01) — 0.08, — 0.09%.

Das Anhydrid ließ sich aus Benzol umkrystallisieren; feine lange Nadeln vom Schmp. 115—116°. Bei längerem Behandeln mit Alkali, besonders in der Wärme, geht es in die Alkaliverbindung der Oxy-säure über.

4.961, 4.903 mg Sbst.: 11.910, 11.760 mg CO₂, 3.79, 3.72 mg H₂O.

Gef. C 65.52, 65.47%, H 8.53, 8.49%.

Diese Werte stimmen nicht für das Anhydrid der Oxy-säure (67.75% C, 9.67% H) oder ein Lacton, sondern deuten auf das Anhydrid der Acetyl-oxy-säure: $[\text{C}_9\text{H}_{16}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3).\text{CO}]_2\text{O}$ mit 65.71% C und 8.74% H hin.

0.115 g Subst. in 13.4785 g Benzol gaben $\Delta = 0.118^\circ$; M ber. 438, gef. 369.

Hrn. Dr.-Ing. W. Schwan sind wir für die Ausführung einer Reihe von mikro-analytischen Bestimmungen zu Dank verpflichtet. Die Arbeit ist mit Mitteln ausgeführt worden, die die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule zur Verfügung gestellt hat. Für die Zuwendung sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

315. J. Traube, Ilse Schöning und L. J. Weber: Über Löslichkeit und Oberflächenspannung.

(Eingegangen am 15. Juli 1927.)

Im Laboratorium von Prof. Euler hat E. Thorin¹⁾ Untersuchungen ausgeführt über die Löslichkeits-Beeinflussung von Äthyläther durch eine Anzahl Natriumsalze mit anorganischen und organischen Anionen. Salze mit anorganischen Ionen und ebenso die Natriumsalze der Oxalsäure, Bersteinsäure, Weinsäure und Citronensäure verminderten die Löslichkeit des Äthyläthers, dagegen wurde die Löslichkeit des Äthers erhöht durch etliche Natriumsalze mit Anionen aromatischer Natur, wie Phthalsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und Benzol-sulfonsäure. Die Größe der Löslichkeits-Beeinflussungen untersuchte Thorin nur für eine ganz bestimmte Konzentration der Salzlösung und zwar für 0.5-n. Lösungen.

C. Neuberg hat alsdann, offenbar ohne Kenntnis der Arbeiten von Thorin, in Arbeiten über hydrotropische Erscheinungen²⁾ gezeigt, daß Alkalisalze insbesondere von aromatischen, aber auch gewissen aliphatischen Säuren eine oft sehr erhebliche Löslichkeits-Erhöhung zahlreicher oberflächen-aktiver Nichtleiter, wie Amylalkohol usw., sowie auch lyophiler Kolloide hervorrufen. Neuberg, welchen diese Feststellungen in erster Linie aus biologischen Gründen interessierten, begnügte sich damit, gewisse Salzkonzentrationen zu erwähnen, welche mit gewissen Konzentrationen von Amylalkohol usw. eine Löslichkeits-Erhöhung bewirken, und den Betrag dieser Löslichkeits-Erhöhung anzugeben.

So erwähnt Neuberg³⁾ z. B.: 1.0 ccm reiner Amylalkohol werden glatt gelöst von 1.0 ccm Natriumbenzoat-Lösung. Diese Mischung verträgt Zusatz von 0.5 ccm Wasser; 1.0 ccm Wasser oder mehr scheiden Amylalkohol ölig ab.

2. 2.0 ccm Amylalkohol werden bereits von 0.5 ccm Natriumbenzoat-Lösung gelöst; 0.5 ccm Wasser trüben und dann stellen 0.5 ccm Natriumbenzoat wieder eine klare Lösung her.

Der eine von uns (Traube) hat nun in verschiedenen Abhandlungen hingewiesen auf die Beziehungen, welche zwischen Löslichkeit und Oberflächenspannung bestehen⁴⁾, und es fiel ihm auf, daß diejenigen Alkalisalze, welche eine Löslichkeits-Erniedrigung von oberflächen-aktiven

¹⁾ Thorin, Ztschr. physikal. Chem. **89**, 657 [1915].

²⁾ Neuberg, Biochem. Ztschr. **76**, 107 [1916]. ³⁾ l. c., S. 123.

⁴⁾ I. Traube, Verhandl. Dtsch. Physikal. Ges. **10**, 893 [1908]; B. **17**, 2304 [1884]; Pflügers Arch. Physiol. **105**, 548 [1904].