

von 50 ccm Wasser wurden tropfenweise unter Umschütteln 22 ccm 1-proz. KMnO_4 hinzugegeben. Die durch Eintragen von Soda schwach alkalisch reagierende Lösung wurde nun mit Äther extrahiert. Durch Behandeln des Auszuges mit Wasser wurde das Corydaldin in Lösung gebracht und nach dem Vertreiben des Wassers aus Äther krystallisiert. Die erhaltenen Krystalle schmolzen bei $119-120^0$ und gaben nach dem Vermischen mit 6-Methoxy-7-äthoxy-1-keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die zweite mögliche Verbindung schmilzt bei $97-98^0$; sie liegt demnach bestimmt nicht vor. Dieses Oxydations-Ergebnis beweist die Anwesenheit von *d,l*-Kodamin.

55. K. H. Bauer: Zur Konstitution der Elemisäure.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Pharmazeut.-chem. Abteil. d. Laborat. für Angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig]

(Eingegangen am 11. Januar 1928.)

Aus dem weichen Manila-Elemi hat Tschirch zwei Säuren isoliert¹⁾, die α - und die β -Elemisäure. Erstere zeichnet sich durch ein sehr gutes Krystallisationsvermögen aus, während die letztere amorph ist. Die α -Elemisäure schmilzt bei 215^0 . Tschirch schrieb ihr die Formel $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{O}_4$ zu; Buri²⁾, der sie später ebenfalls erhalten hat, gibt denselben Schmelzpunkt an, erteilt ihr aber die Formel $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_4$. Später hat sich Lieb³⁾ gleichfalls mit dieser Säure beschäftigt. Auf Grund zahlreicher Analysen, sowohl der Säure selbst, als auch ihres Kalium-, Natrium- und Silbersalzes sowie von Molekulargewichts-Bestimmungen kommt er zu der Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$.

Da zwei der drei Sauerstoffatome durch den sauren Charakter der Elemisäure als COOH festgelegt sind, hat Lieb zur Aufklärung der Art der Bindung des dritten Sauerstoffatoms die Säure mit Chromsäure in Eisessig oxydiert und dabei eine Ketosäure erhalten, die um zwei Wasserstoffatome ärmer ist, als die Elemisäure. Er zieht daraus den Schluß, daß die α -Elemisäure eine sekundäre Alkoholgruppe enthält, die dann durch Oxydation in eine CO-Gruppe übergeführt wird; sie ist also eine Oxy-säure, und deshalb schlägt er für dieselbe die Bezeichnung „Elemolsäure“ und für die Ketosäure „Elemonsäure“ vor.

Da ich zur Zeit mit Untersuchungen über den oxydativen Abbau verschiedener Harzsäuren und Harzalkohole beschäftigt bin, habe ich auch die Elemisäure zu diesem Zweck herangezogen. Hierzu war von besonderer Wichtigkeit zu wissen, ob die α -Elemisäure ungesättigte Gruppen enthält. Lieb gibt schon an, daß dieselbe Brom aufnimmt, daß aber das Halogen wieder als Halogenwasserstoff quantitativ abgespalten wird, und daß die erhaltenen Reaktionsprodukte amorph sind. Diese Angaben ließen es wahrscheinlich erscheinen, daß in der α -Elemisäure eine Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten ist. Es wurde deshalb zuerst eine Jodzahl nach der

¹⁾ Tschirch, Harze und Harzbehälter, Leipzig, S. 427; Tschirch und Cremer, Arch. Pharmaz. **240**, 298.

²⁾ Buri, Arch. Pharmaz. **12**, 385, Jahresber. Chem. **1878**, 983.

³⁾ Lieb, Monatsh. Chem. **1924**, 51—64.

Methode von Hanus ausgeführt; dabei konnte festgestellt werden, daß tatsächlich von derselben die einer Doppelbindung entsprechende Menge Jod bzw. Jodmonobromid addiert wird.

0.4094 g Stbst. verbrauchten 19.8 ccm n_{10} -Jodlösung = 61.38 Jodzahl. — 0.4374 g Stbst. verbrauchten 21.52 ccm n_{10} -Jodlösung = 62.44 Jodzahl.

$C_{27}H_{42}O_3$. Ber. 61.24. Gef. 61.38, 62.44.

Ferner wurde die Wasserstoff-Addition bei Gegenwart von Palladium-Kieselgur-Katalysator in dem von A. Grün beschriebenen Apparat ausgeführt. Auch hier konnte ermittelt werden, daß die Säure die einer Doppelbindung entsprechende Menge Wasserstoff, allerdings sehr langsam, addiert.

0.5040 g Substanz nahm bei 759 mm Druck und 15° 27.37 ccm H_2 auf. Die α -Elemisäure der Formel $C_{27}H_{42}O_3$ verlangt für eine Kohlenstoff-Doppelbindung unter den gleichen Bedingungen einen Wasserstoff-Verbrauch von 27.25 ccm. Es muß also bei der katalytischen Hydrierung der α -Elemisäure eine Dihydro-elemisäure oder nach dem Vorschlage Liebs eine Dihydro-elemolsäure erhalten werden.

Werden 5 g α -Elemisäure in 120 g Alkohol gelöst und in einer Schüttel-Ente bei Gegenwart von 0.5 g Palladium-Kieselgur-Katalysator und gewöhnlichem Druck und Zimmer-Temperatur hydriert, so hört meist nach ca. 24 Stdn. die Aufnahme von Wasserstoff auf. Filtriert man dann die alkoholisierte Lösung und verdampft den Alkohol, so bleibt die Dihydro-elemisäure als eine farblose Masse zurück, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 238° erhalten wird.

4.734 mg Stbst.: 13.417 mg CO_2 , 4.645 mg H_2O . — 5.621 mg Stbst.: 15.920 mg CO_2 , 5.631 mg H_2O .

$C_{27}H_{44}O_3$. Ber. C 77.83, H 10.65. Gef. C 77.30, 77.24, H 10.9, 11.13.

Schon bei anderer Gelegenheit⁴⁾ habe ich mit Vorteil zur Darstellung der Methylester von Harzsäuren das Diazo-methan verwendet. Sowohl die Elemisäure, wie die Dihydro-elemisäure lassen sich hierdurch methylieren. Lieb hat die Elemisäure in der Weise verestert, daß er auf das Silbersalz Jodmethyl einwirken ließ; er erhielt dabei eine glasige Masse, die aber nicht in krystallinische Form übergeführt werden konnte. Bei der Einwirkung von Diazo-methan erhielt ich eine dicke, zähe Masse, die im Exsiccator allmählich erstarrte, aber nicht krystallisiert werden konnte.

Auch die Dihydro-elemisäure lieferte hierbei ein dickes, farbloses Öl, das allmählich erstarrte, aber nicht krystallisierte.

0.1980 g Stbst.: 0.1110 g AgJ (nach Zeisel). — $C_{28}H_{46}O_3$. Ber. CH_3O 7.22. Gef. CH_3O 7.40.

Nach den bisherigen Untersuchungen läßt sich bis jetzt die Formel der Elemisäure unter Zugrundelegung der von Lieb aufgestellten Formel folgendermaßen auflösen: $C_{24}H_{43}[(COOH)(CH.OH)(C:C)]$. Mit weiterem oxydativem Abbau dieser Harzsäure bin ich beschäftigt. Hr. Dr. Grigel danke ich für die Unterstützung bei Ausführung der Versuche.

⁴⁾ K. H. Bauer und K. Gonser, Chem. Umschau Fette, Öle, Harze u. Wachse 1926, 250.