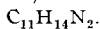


macht und erschöpfend ausgeäthert. Der über Pottasche getrocknete Äther hinterließ 15 g einer festen, dunklen Masse, die, mit Aceton verrieben, ein viel helleres Aussehen annahm. Aus heißem Aceton scheidet sich der Körper in nadelförmigen Krystallen ab. Nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton wurden prächtige, farblose, glänzende, flache Nadeln oder Blättchen erhalten. Schmp. 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in kaltem Aceton, unlöslich in Petroläther und Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus stark alkalisch. Die schwefelsaure Lösung entfärbt Permanganat momentan. Eine 1.5-proz. alkohol. Lösung erwies sich, im 1-dm-Rohr, als optisch inaktiv.

0.1153, 0.1104 g Sbst.: 0.3207, 0.3080 g CO₂, 0.0858, 0.0780 g H₂O. — 4.214, 2.613 mg Sbst.: 0.589 ccm N (20°, 763 mm), 0.367 ccm N (21°, 763 mm). — 13.124 mg Sbst.: 0.768 ccm n/10-HCl (Methylrot). — 10.7, 9.0 mg Sbst.: 1.63, 1.53 ccm CH₄ (0°, 760 mm).



Ber. C 75.85, H 8.04, N 16.08, Mol.-Gew. = 174, H (aktiv) = 1.
Gef. „ 75.87, 76.08, „ 8.33, 8.09, „ 16.07, 16.09, „ = 171, „ „ = 1.19, 1.24.

Pikrat: Beim Vermischen alkohol. Lösungen von Donaxin und Pikrinsäure fällt das Pikrat erst nach einigem Stehen krystallinisch aus. Aus heißem Alkohol umgelöst, Schmp. 144—145°.

Perchlorat: Die salzsaure Lösung der Base gibt beim Versetzen mit einer gesättigten, wäßrigen Natriumperchlorat-Lösung sofort einen farblosen, krystallinischen Niederschlag. Nach Umlösen aus heißem Wasser schmilzt das Salz bei 150—151°.

Chloroplatinat: Eine Lösung der Base in 5-proz. Salzsäure gibt mit Platinchlorwasserstoffsäure einen orange-roten Niederschlag. Aus heißer 5-proz. Salzsäure krystallisiert das Salz in roten Nadeln vom Schmp. 180—181° (unt. Zers.).

Einwirkung von Jodmethyl: 2 g Donaxin wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit 1 ccm Jodmethyl versetzt. Nach 2-stdg. Stehen bei 15—20° hat sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden; nach Umlösen aus heißem Alkohol Schmp. 176—177°.

0.0606 g Sbst.: 0.0451 g Ag.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2, \text{CH}_3\text{J}$. Ber. J 40.19. Gef. J 40.22.

92. B. Arbusow und O. Schapschinskaja: Versuche zur Darstellung der 1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonensäure-(1.2.3).

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Butlerow-Instituts zu Kasan.]

(Eingegangen am 14. Januar 1935.)

Bei der Oxydation von Abietinsäure mit Kaliumpermanganat unter Verwendung von 10 und 24 aktiv. Sauerstoffatomen schieden Ruzicka, Meyer und Pfeiffer¹⁾, neben anderen Oxydationsprodukten, eine Säure C₁₁H₁₆O₆ vom Schmp. 218—219° (Trimethylester: Schmp. 75°) und eine Säure C₁₂H₁₈O₆ ab. Später erhielt P. Levy²⁾ die Säuren C₁₁H₁₆O₆ und C₁₂H₁₈O₆ durch Oxydation von Abietin- und Tetrahydro-abietinsäure mit Salpetersäure. Da es von Wichtigkeit erschien, die Struktur der Säuren C₁₁ und C₁₂ festzustellen, untersuchten Ruzicka, Goldberg, Huyser und Seidel³⁾ ausführlich die Bedingungen der Bildung der genannten Säuren und deren Dehydrierung mit Selen.

¹⁾ Ruzicka, Meyer, Helv. chim. Acta **6**, 1097 [1923]; Ruzicka, Meyer, Pfeiffer, Helv. chim. Acta **8**, 637 [1925].

²⁾ P. Levy, B. **62**, 2497 [1929].

³⁾ Ruzicka, Goldberg, Huyser, Seidel, Helv. chim. Acta **14**, 545 [1931].

PAGES MISSING FROM 438 TO 439

Produkt zu krystallisieren. Die Analysen der Säure selbst und ihres Ag-Salzes bewiesen, daß eine nicht völlig reine Säure $C_{11}H_{16}O_6$ vorlag.

Aus dem Ag-Salz wurde der Trimethylester vom Sdp. 158—162° bei 0.7 mm und $n_D^{15} = 1.4658$ gewonnen — eine fast farblose Flüssigkeit, die auch bei langem Stehen nicht krystallisierte. Der Sdp. des Esters steht dem Sdp. des Trimethylesters der Säure C_{11} von Ruzicka sehr nahe. Die Analyse des Esters entsprach genau dem Trimethylester der Säure $C_{11}H_{16}O_6$. Bei der Verseifung des Esters wurde die Säure gewonnen, welche eine fast farblose, spröde, nicht krystallinische, kolophonium-ähnliche Masse darstellte. Das Ag-Salz der Säure entspricht genau der Formel $C_{11}H_{13}O_6Ag_3$. Das Mißlingen der Versuche, die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ krystallinisch zu erhalten, läßt sich am leichtesten durch das Vorhandensein zweier oder mehrerer stereoisomerer Formen (*cis*-, *trans*-) erklären.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Trimethyldibromid auf Natrium-methylmalonsäure-ester.

Aus 45 g Na und 340 g frisch destilliertem Methylmalonsäure-ester wurde in einem Kolben, der mit 1 l frisch über Na destilliertem absol. Alkohol gefüllt war, der Natrium-methylmalonsäure-ester bereitet. Dann wurden 209 g ebenfalls frisch destilliertes Trimethyldibromid hinzugefügt, wobei zu beachten ist, daß der Alkohol sich ständig im Sieden befindet. Nachdem alles Trimethyldibromid hinzugefügt war, wurde das Gemisch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, der Alkohol nach Möglichkeit aus einem Glycerin-Bade abdestilliert, der Rest mit Wasser zersetzt und mit Schwefelsäure neutralisiert. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, letzterer abdestilliert und das Produkt im Vakuum umdestilliert. Die Fraktion des Dimethyl-pentan-tetracarbonsäure-esters vom Sdp. 200—225° bei 10 mm (Sdp. der Hauptmenge 225°) ergab 170 g. Bei fortgesetzter Destillation einer niedriger siedenden Fraktion wurden noch 10 g Ester vom Sdp. 207° erhalten. Im ganzen wurden 180 g (= 44.9% d. Th.) Dimethyl-pentan-tetracarbonsäure-ester gewonnen. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es erforderlich, vor dem Zersetzen mit Wasser möglichst vollständig den Alkohol abzudestillieren.

Verseifung des Dimethyl-pentan-tetracarbonsäure-esters und Abspaltung von CO_2 : 180 g Ester und 120 g Ätzkali wurden in 300 ccm Wasser und 800 ccm Alkohol 5 Stdn. bis zum Sieden erwärmt. Danach wurde der Alkohol abdestilliert, der Rest mit Wasser verdünnt und mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert. Der feste Rückstand wurde abgedondert und das Filtrat 10-mal mit Äther extrahiert. Der Rückstand nach der Entfernung des Äthers und der früher abgedonderte Rückstand wurden mit Äther 12 Stdn. in einem Soxhlet-Apparat extrahiert. So wurden 122 g (= 95.4% d. Th.) Dimethyl-pentan-tetracarbonsäure vom Schmp. 210—211° gewonnen. Die Abspaltung von CO_2 wurde bei 215—220° durchgeführt. Ausbeute 73 g α , α' -Dimethyl-pimelinsäure.

α , α' -Dimethyl- α , α' -dibrom-pimelinsäure-äthylester: 73 g α , α' -Dimethyl-pimelinsäure und 9 g trockner roter Phosphor wurden in einen Kolben mit eingeschliffenem Tropftrichter gebracht, der mit einem Rückfluß-Kühler versehen war. Nach und nach wurden 260 g Brom hinzugefügt.

Nach Abschluß der stürmisch verlaufenden Reaktion wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Zu der erkalteten Masse wurde absol. Alkohol im Überschuß hinzugefügt und dann nochmals 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von Wasser, Extraktion mit Äther und Entfernen des letzteren wurde der Rest im Vakuum destilliert. 1. Fraktion, bis 177°/5 mm... unbedeutend; 2. Fraktion, 177—200°/4 mm... 108 g.

Nach einer wiederholten Destillation der 1. und 2. Fraktion wurde das Produkt in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit (109 g = 70% d. Th.) vom Sdp. 182.5—184°/2,5 mm erhalten.

$n_D^{16} = 1.4284$, $n_D^{16} = 1.4888$. — Für $C_{13}H_{22}O_4Br_2$ ber. MR 80.84, gef. 81.19.

0.0965 g Sbst.: 0.08932 g AgBr.

$C_{13}H_{22}O_4Br_2$. Ber. Br 39.75. Gef. Br 39.38.

Einwirkung von Dinatrium-malonsäure-ester auf α, α' -Dimethyl- α, α' -dibrom-pimelinsäure-ester.

Das Dinatrium-Derivat aus 7.5 g Natrium (10% Überschuß), 26.1 g Malonsäure-ester (10% Überschuß) und 100 ccm über Na destilliertem Alkohol schied sich in Gestalt eines festen Körpers aus. Nach Zusatz des Brom-esters zeigte sich eine gelbe Färbung, nach einiger Zeit trat Erwärmung ein, der Dinatrium-malonsäure-ester ging in die Lösung, und es schied sich Bromnatrium aus. Das Gemisch wurde zur Förderung der Reaktion noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von Wasser, Extrahieren mit Äther, Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum umdestilliert: 1. Fraktion, bis 120°/3 mm... 9.5 g, 2. Fraktion, 120—195°/2.5 mm... 13.5 g, 3. Fraktion, 195—213°/2.5 mm... 11.0 g, 4. Fraktion, 213—216°/3 mm... 12.0 g. Die dritte Fraktion ergab beim Umdestillieren noch 6.5 g einer Fraktion vom Sdp.₂ 206—208°; im ganzen wurden von den Fraktionen 206—208°/2 mm und 213—216°/3 mm 18.5 g gewonnen. Das Produkt war eine dicke, farblose Flüssigkeit mit schwachem Geruch und bitterem Geschmack.

$n_D^{14} = 1.4613$, $d_4^{14} = 1.1054$. — Für $C_{20}H_{32}O_8$ ber. MR 98.97, gef. 99.26.

0.1394 g Sbst.: 0.3045 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

$C_{20}H_{32}O_8$. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. „ 59.60, „ 7.91.

Die niedriger siedenden Fraktionen wurden im Vakuum umdestilliert; hierbei konnte eine Fraktion (12 g) mit folgenden Konstanten abgesondert werden:

Sdp. 138—139°/2 mm, 141.5°/2.25 mm; $n_D^{15} = 1.4775$; $d_4^{15} = 1.0451$. — Für $C_{13}H_{20}O_4$ ber. MR 64.60, gef. 64.94.

0.1385 g Sbst.: 0.3272 g CO₂, 0.1032 g H₂O.

$C_{13}H_{20}O_4$. Ber. C 65.00, H 8.33.

Gef. „ 64.43, „ 8.28.

Die Verseifung des Esters gelang durch Einwirkung von Ätzkali in alkohol. Lösung bei 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach der üblichen Aufarbeitung, dem Extrahieren mit Äther und Abdestillieren desselben, krystallisierte der Rückstand. Beim Umlösen aus wasser-haltigem Aceton schieden sich Mikro-krystalle vom Schmp. 165—168° aus, die, aus Äthyl-

PAGES MISSING FROM 442 TO 443