

Überführung der Dimethyläther-hypoparellinsäure in Trimethyläther-desoxy-hyposalazinol.

(Bearbeitet mit M. Tasaka.)

Die elektrolytische Reduktion wurde unter Anwendung eines Ton-Diaphragmas bei 40—50° ausgeführt. Der Katholyt war eine Auflösung von 3 g Dimethyläther-hypoparellinsäure in alkohol. Schwefelsäure (30 g H₂SO₄ + 70 g C₂H₅OH), in die ein Rührer und eine Blei-Kathode von 25 qcm eintauchten. Die Anode bildete ein Blei-Blech, der Anolyt war 30-proz. Schwefelsäure. Nach 7-stdg. Elektrolyse mit einer Stromdichte von 0.25 Amp./qcm wurde der Strom unterbrochen, die Lösung mit 600 ccm Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Äther mit Sodalösung gewaschen. Aus der Sodalösung wurde etwa 1 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Das im Äther verbliebene, neutrale Reduktionsprodukt (1.2 g) war amorph; durch Umlösen aus Ligroin ließen sich 0.15 g Krystalle isolieren, die zwischen 125 und 135° unscharf schmolzen und nicht einheitlich waren. Sie wurden in Eisessig gelöst und unter Zusatz von Palladium-Kohle mit Wasserstoff gesättigt. Das so erschöpfend hydrierte Produkt bildete, aus Alkohol umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 95°; eine Mischprobe mit Trimethyläther-desoxy-hyposalazinol aus Salazinsäure zeigte keine Schmelzpunkt-Erniedrigung.

3.515 mg Sbst.: 9.325 mg CO₂, 2.500 mg H₂O.

C₁₆H₂₄O₄. Ber. C 72.13, H 7.69. Gef. C 72.35, H 7.96.

149. Yasuhiko Asahina und Tutomu Momose: Über das α -Oxy-santonin.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 17. März 1937.)

Jaffé hatte¹⁾ gefunden, daß der mit Santonin gefütterte Hund im Harn eine Verbindung ausscheidet, die er α -Oxy-santonin nannte. Über dessen Konstitution wurde bisher keine eingehende Untersuchung veröffentlicht. Wir haben nun die Darstellungsmethode des α -Oxy-santonins verbessert und die zur Ausführung der vorliegenden Untersuchung nötige Menge angesammelt.

In bezug auf die physikalischen Eigenschaften des α -Oxy-santonins konnten wir im wesentlichen die Angaben von Jaffé bestätigen. Da es nach Lo Monaco²⁾ ein Phenylhydrazon gibt und bei der katalytischen Hydrierung genau zwei Mol. Wasserstoff absorbiert, so ist die Annahme berechtigt, daß der chinolartige Kern des Santonins³⁾ intakt bleibt. Aus der Bildung eines Acetats und Verseifbarkeit des letzteren zum α -Oxy-santonin ist zu schließen, daß das neu eingetretene Sauerstoffatom als Hydroxyl vorliegt. Bei 1-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf 155° bildet es aber keinen Ester. Obwohl das α -Oxy-santonin sich im Hochvakuum unverändert sublimieren läßt, geht es doch beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit Ameisensäure unter Wasser-Abspaltung in eine phenolische Verbindung C₁₅H₁₆O₃ über. Diese

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **22**, 538 [1897].

²⁾ Gazz. chim. Ital. **27** II, 91 [1897].

³⁾ Clemo, Haworth, Walton, Journ. chem. Soc. London **1930** I, 1110.

ist ein Enol-Lacton, da sie bei alkalischer Verseifung die zugehörige Keto-säure $C_{15}H_{18}O_4$ gibt, welche durch Reduktion mittels Natriumamalgams und darauffolgendes Ansäuern in das *racem.* Desmotropo-santonin (IV) übergeführt wird. Beim Erhitzen des α -Oxy-santonins mit Säuren erfolgt daher nicht nur Wasser-Abspaltung, sondern auch Aromatisierung des Chinol-Kerns. Infolgedessen kommt dem Enol-Lacton $C_{15}H_{16}O_3$ die Konstitution II und der zugehörigen Ketosäure die Konstitution III zu. Wegen der verhältnismäßig leichten Abspaltbarkeit ist also das Hydroxyl des α -Oxy-santonins (I) tertiär und sitzt entweder in 7- oder 11-Stellung des Santonin-Moleküls (I').

Seinerzeit haben Clemo und Mitarbeiter³⁾ sowie Tschitschibabin und Schtschukina⁴⁾ bei der Synthese des *racem.* Desmotropo-santonins als Vorstufen die Verbindungen II und III dargestellt, deren Schmelzpunkte von denjenigen der von uns aus α -Oxy-santonin abgeleiteten Verbindungen etwas abweichen:

	Synthetische Produkte.	Asahina u. Momose.
Enol-Lacton II	Schmp. 250—253°, Methyläther Schmp. 160—162° (nach Clemo u. Mitarbb.) Schmp. 250—252° (nach Tschitschibabin)	Schmp. 244—246°, Methyläther Schmp. 165—166°
Ketosäure III	Schmp. 191°, löslich in Essigsäure mit grüner Farbe	Schmp. 192—193°, farblos löslich in Essigsäure, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe.

Entgegen der Angabe von Clemo läßt sich das Enol-Lacton II, wenn auch etwas schwierig, katalytisch unter Eliminierung des Sauerstoffatoms bis zu einer santonigen Säure (V) reduzieren. Der Schmp. 179—180° der Säure V liegt aber viel höher als der der aus Santonin abgeleiteten *racem.* santonigen Säure (Schmp. 153—155°). Wahrscheinlich dürfte sie die der desmotropo-santonigen Säure von Andreocci⁵⁾ zugrunde liegende *racem.* Verbindung sein. Beim Oxydieren mit Eisenchlorid liefert sie eine disantonige Säure vom Schmp. 265°.

Merkwürdig ist die Einwirkung von Alkali auf α -Oxy-santonin. Kocht man es mit 10-proz. Natronlauge, so erhält man eine neutrale Verbindung $C_{12}H_{16}O_2$, die zwei Keto-Carbonyle, aber kein aktives Wasserstoffatom (nach Zerewitinoff) aufweist. Durch energisches Acetylieren liefert sie jedoch ein Enol-Acetat. Gegen Permanganat ist sie beständig und läßt sich katalytisch nicht hydrieren. Durch Jodzähl-Bestimmung wurde zwar eine Doppelbindung nachgewiesen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß sich dabei ein Ring geöffnet hat. Auch durch Einwirkung von starken Säuren gibt sie keine Desmotropo-Verbindung. Ihrer Zusammensetzung nach ist sie eine bicyclische Verbindung, entstanden aus α -Oxy-santonin unter Abspaltung der Propionsäure-Seitenkette.

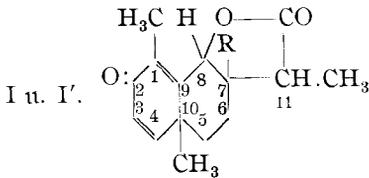
Zur Erklärung des Mechanismus dieser Diketon-Bildung nehmen wir an, daß das α -Oxy-santonin durch Alkali zunächst unter Lactonring-Spaltung in die zugehörige Oxysäure übergeht und gleichzeitig Wasser an die Doppelbindung (1.9) addiert wird. Dann tritt das so gebildete 9-Hydroxyl mit dem

4) B. 63, 2793 [1930].

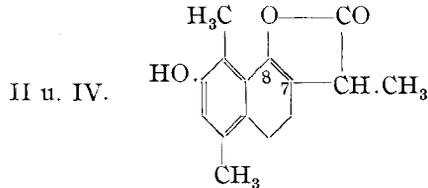
5) Gazz. chim. Ital. 23 II, 477 [1893].

Wasserstoff an 8 wieder als Wasser aus. Inzwischen wird wohl durch Abspaltung des 7 (oder 11)-Hydroxyls intermediär eine α, β -ungesättigte Säure (VI) entstehen, aus der sich endlich das Diketon VII unter Abspaltung von Brenztraubensäure, welche allerdings nicht isoliert wurde, bildet, wie Methylcyclohexanon und Aceton bei der Hydrolyse des Pulegons⁶⁾ entstehen. Oxydiert man das Diketon weiter mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung, so erhält man eine Tricarbonsäure $C_{10}H_{14}O_6$ und daneben etwas Essigsäure. Die Bildung der Tricarbonsäure erklären wir so, daß die den Carbonylen benachbarten zwei Methin-Wasserstoffatome (in 1- und 9-Stellung) zunächst in Hydroxyle übergeführt werden. Dann wird diese Dioxy-Verbindung VIII durch weitere Sauerstoff-Aufnahme unter Bildung der Tricarbonsäure IX und Essigsäure an der 1.2- und 1.10-Bindung gesprengt.

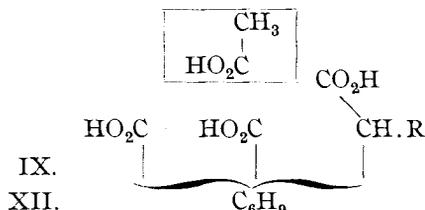
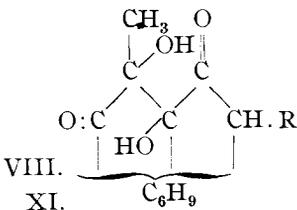
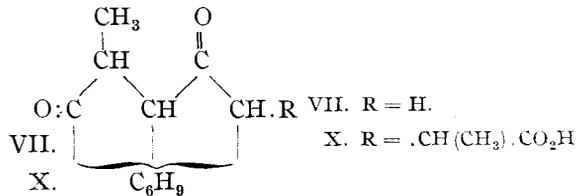
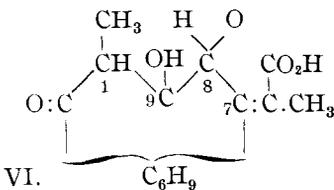
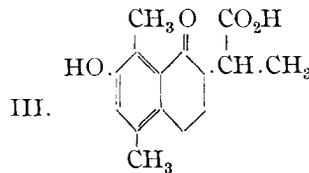
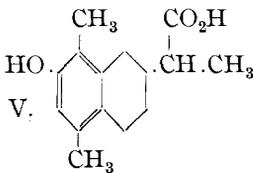
Der Abbau des α -Oxy-santonins zum Diketon $C_{12}H_{16}O_2$ und dessen Oxydationsprodukt (Tricarbonsäure $C_{10}H_{14}O_6$) erinnert uns an die Bildung der Santonsäure und ihres Oxydationsproduktes (Santorsäure) aus Santonin.



I.R = OH (7 od. 11). I'. R = H.



IV. \square (7.8) hydriert.



VIII. R = H. XI. R = $\cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

IX. R = H. XII. R = $\cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

⁶⁾ Wallach, A. 289, 337 [1896].

Überträgt man unsere Erklärungsweise darauf, so kommt der Santonsäure die Konstitution X und der Santorsäure die Konstitution XII zu. Wedekind und Engel⁷⁾ ziehen die γ -Keton-Gruppe der Santonsäure in Zweifel, weil die Artemionsäure durch Alkali nicht in Santonsäure überführbar ist. Dies ist aber auf die verschiedenartige Funktion des Sauerstoffs in 8-Stellung zurückzuführen. Die Santoninsäure besitzt am 8-Kohlenstoffatom neben einem Hydroxyl noch ein Wasserstoffatom, das mit dem neu addierten 9-Hydroxyl unter Wasserbildung austritt, während die Artemionsäure am 8-Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom mehr besitzt und infolgedessen keine Umwandlung erfährt.

Dem von Wedekind und Engel allerdings mit Vorbehalt ausgesprochenen Schluß, daß die Carboxyl-Gruppe der Santonsäure nicht der der Santoninsäure entspricht, sondern sekundären Ursprungs ist, können wir nicht beipflichten. Was indes die Struktur des Restes C_6H_6 anbetrifft, welche sehr wahrscheinlich bei der Santonsäure wie auch beim Diketon $C_{12}H_{16}O_2$ die gleiche ist, so müssen wir mit den genannten Forschern annehmen, daß dieser Rest entweder eine auf die übliche Weise nicht nachweisbare Doppelbindung oder noch wahrscheinlicher einen Ring enthält.

Beschreibung der Versuche.

α -Oxy-santonin.

An einen Hund wird täglich 1—2 g Santonin während 4—6 Tagen verfüttert. Dann wird die Fütterung des Santonins unterbrochen, um die Gesundheit des Hundes zu schonen, und erst nach einer Woche wiederholt. Der nach der Fütterung gelassene Harn wird nach starkem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ausgesalzen und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Beim Einengen des vorher entwässerten Amylalkohol-Auszugs scheidet sich das α -Oxy-santonin größtenteils aus. Aus der Mutterlauge erhält man einen kleinen Teil durch Verdampfen und Stehenlassen des Rückstandes, u. U. unter Alkohol-Zusatz im Eisschrank. Die Ausbeute an α -Oxy-santonin schwankt von 5 bis 10% des angewandten Santonins. Das Roh-Produkt wird mit Bicarbonat-Lösung ausgewaschen und unter Kohle-Zusatz aus heißem Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet farblose Prismen vom Schmp. 286°, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. In heißer alkohol. Kalilauge löst sie sich farblos; die Lösung bleibt bei Wasser-Zusatz klar, beim Ansäuern scheidet sich das α -Oxy-santonin aus (Nachweis des Lacton-Ringes). Unter 0.03 mm sublimiert es fast unverändert bei 310—320° (Bad-Temperatur).

0.0224 g Subst., gelöst in absol. Alkohol zu 10 ccm, α : -0.3° (20°, 1 dm); $[\alpha]_D^{20}$: -133.9° .

3.493 mg Subst.: 8.750 mg CO_2 , 2.135 mg H_2O .

$C_{16}H_{16}O$. Ber. C 68.70, H 6.87. Gef. C 68.32, H 6.84.

0.0730 g Subst. absorbieren 14.0 ccm Wasserstoff (Pd-Kohle als Katalysator, 25°, 757.6 mm), woraus sich die Zahl der Doppelbindungen zu 2.05 ermitteln läßt.

Veresterungs-Geschwindigkeit: 0.5 g Subst. werden mit 0.2 ccm Eisessig in einem geschlossenen Röhrchen 1 Stde. auf 155° erhitzt. Der Röhren-Inhalt neutralisiert 25.2 ccm einer Barytlösung, während 0.2 ccm Eisessig allein 25.6 ccm derselben Lösung neutralisieren; mithin Anfangsgeschwindigkeit = (25.6—25.2): 25.6 = 1.6%.

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **139**, 115 [1934].

Acetat: 0.5 g α -Oxy-santonin werden mit 5 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat 8 Stdn. gelinde gekocht. Das durch Wasser-Zusatz Ausgeschiedene wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei farblose Blättchen vom Schmp. 173⁰ (nach L_o Monaco⁸) 164—165⁰ erhalten werden.

3.810 mg Sbst.: 9.346 mg CO₂, 2.180 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₆. Ber. C 67.07, H 6.63. Gef. C 66.90, H 6.40.

0.1 g Acetat löst sich in 1 ccm kalter rauchender Salzsäure, aus der sich beim Stehenlassen 0.07 g Sbst. in großen Prismen ausscheiden. Durch Mischschmp.-Bestimmung (285—286⁰) und den Dreh-Wert $[\alpha]_D^{20}$: —131.2⁰ erwiesen sie sich als α -Oxy-santonin.

Einwirkung von Salzsäure (bzw. Ameisensäure) auf α -Oxy-santonin:
Bildung des Lactons II.

2 g fein gepulvertes α -Oxy-santonin werden mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Rohr eingeschmolzen und 7—8 Stdn. auf 70—80⁰ erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser ausgeschieden und unter Kohle-Zusatz aus Alkohol umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet farblose Prismen vom Schmp. 244—246⁰. Sie ist in Sodalösung unlöslich, in Kalilauge leicht löslich, die Lösung färbt sich mit Diazobenzolsulfonsäure weinrot. Eine 0.5-proz. alkoholische Lösung dreht das polarisierte Licht nicht.

3.795 mg Sbst.: 10.295 mg CO₂, 2.340 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 73.73, H 6.61. Gef. C 73.98, H 6.90.

Wird α -Oxy-santonin mit der 10-fachen Menge Ameisensäure etwa 10 Stdn. zum Sieden erhitzt, so wird dasselbe Enol-Lacton erhalten. Die Ausbeute ist aber bedeutend schlechter.

Methyläther: Dargestellt durch Kochen mit Jodmethyl unter Zusatz von Kaliumcarbonat in Aceton. Farblose Prismen aus Alkohol vom Schmp. 165—166⁰.

3.578 mg Sbst.: 9.720 mg CO₂, 2.290 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₃. Ber. C 74.38, H 7.03. Gef. C 74.09, H 7.16.

Acetat: Dargestellt durch Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat. Farblose Prismen aus Alkohol vom Schmp. 183⁰.

3.680 mg Sbst.: 9.640 mg CO₂, 2.220 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₄. Ber. C 71.30, H 6.34. Gef. C 71.44, H 6.75.

α -[7-Oxy-1-oxo-5,8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure (Ketosäure III).

1 g Lacton II wird mit 10 ccm 10-proz. Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und nach Ansäuern mit Äther extrahiert. Der eingengte Äther-Auszug wird unter Benzol-Zusatz stehen gelassen und das so Ausgeschiedene aus Essigester umgelöst: Farblose Prismen vom Schmp. 192—193⁰, farblos löslich in Essigsäure, mit schön roter Farbe in konz. Schwefelsäure.

3.840 mg Sbst.: 9.670 mg CO₂, 2.465 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 68.66, H 6.92. Gef. C 68.68, H 7.18.

Bei längerem Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat entsteht das Acetat des Enol-Lactons vom Schmp. 183⁰.

Methylester: Dargestellt durch kurz dauernde Einwirkung von Di-

⁸) Gazz. chim. Ital. 27 II, 87 [1897].

azomethan auf die Säure III. Farblose Prismen aus Äther-Petroläther vom Schmp. 138°.

3.820 mg Sbst.: 9.725 mg CO₂, 2.630 mg H₂O.

C₁₆H₂₆O₄. Ber. C 69.52, H 7.30. Gef. C 69.43, H 7.70.

Reduktion der Ketosäure III zu *racem.* Desmotropo-santonin.

0.3 g Ketosäure III werden in 15 ccm verd. Natronlauge gelöst und unter Zusatz von 15 g 3-proz. Natriumamalgam auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Natriums erwärmt. Dann wird die angesäuerte Lösung auf dem Wasserbade kurze Zeit erhitzt, wobei sich 0.2 g krystalline Substanz ausscheiden. Aus Alkohol umgelöst, bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. 198—200°. Eine Mischprobe mit dem *racem.* Desmotropo-santonin, dargestellt nach Andreocci und Bertolo⁹⁾, zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

3.600 mg Sbst.: 9.630 mg CO₂, 2.380 mg H₂O.

C₁₅H₁₈O₃. Ber. C 73.13, H 7.37. Gef. C 72.95, H 7.17.

Acetat: Dargestellt durch Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat. Farblose Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 145°. Eine Mischprobe mit dem Acetat des *racem.* Desmotropo-santonins nach Andreocci und Bertolo⁹⁾ zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

3.450 mg Sbst.: 8.945 mg CO₂, 2.160 mg H₂O.

C₁₇H₂₆O₄. Ber. C 70.80, H 7.60. Gef. C 70.71, H 7.00.

Katalytische Reduktion des Enol-Lactons II zur *racem.* santonigen Säure vom Schmp. 179—180°.

3 ccm 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung werden zunächst unter Zusatz von 0.3 g Kohle mit 20 ccm Eisessig vermischt und mit Wasserstoff gesättigt. Zu der Lösung werden dann 0.5 g Enol-Lacton II zugesetzt und in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, wobei 85 ccm H₂ verbraucht werden (ber. für zwei Doppelbindungen 92 ccm). Die von Pd-Kohle befreite Eisessig-Lösung wird verdampft, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und unter Benzol-Zusatz stehen gelassen. Das Ausgeschiedene (0.4 g) bildet beim Umlösen aus Benzol farblose Krystall-Warzen vom Schmp. 179—180°. Sie sind in Alkohol leicht, in Äther und Benzol schwer löslich. Sodalösung löst sie farblos; beim Ansäuern scheidet sich die Säure wieder aus.

3.645 mg Sbst.: 9.705 mg CO₂, 2.695 mg H₂O.

C₁₅H₂₀O₃. Ber. C 72.53, H 8.12. Gef. C 72.61, H 8.27.

Methylester: Dargestellt durch Einwirkung von Diazomethan auf die Säure. Farblose Krystalle aus Äther-Petroläther vom Schmp. 98°.

3.810 mg Sbst.: 10.255 mg CO₂, 2.955 mg H₂O.

C₁₆H₂₂O₃. Ber. C 73.23, H 8.46. Gef. C 73.41, H 8.68.

Disantonige Säure vom Schmp. 265°.

0.2 g der santonigen Säure werden in 7 ccm 40-proz. Essigsäure gelöst und bei Siedehitze mit einer Lösung von 0.3 g FeCl₃ versetzt. Die hierbei ausgeschiedene Substanz (0.12 g) bildet beim Umlösen aus Essigester farblose Krystall-Warzen vom Schmp. 265° (unt. Zers.).

3.520 mg Sbst.: 9.367 mg CO₂, 2.425 mg H₂O.

C₃₀H₃₈O₆. Ber. C 72.83, H 7.75. Gef. C 72.60, H 7.71.

⁹⁾ B. 31, 3132 [1898].

Einwirkung von Alkali auf α -Oxy-santonin: Bildung des
Diketons $C_{12}H_{16}O_2$.

2 g α -Oxy-santonin werden in 20 ccm 10-proz. Natronlauge eingetragen und zum Sieden erhitzt, wobei zunächst klare Lösung erfolgt. Bald scheidet sich aber ein rotbraunes Öl aus, das mit Äther extrahiert wird. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand (0.5 g) bildet beim Umlösen aus Äther oder Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 106—107°. Sie lösen sich in den meisten Lösungsmitteln (außer Petroläther) leicht. Im Wasser sind sie mit neutraler Reaktion etwas löslich, mit Wasserdämpfen sind sie flüchtig.

0.0326 g Sbst. in Alkohol zu 1 ccm gelöst, α : —3.55° (1 dm, 22°). Mithin $[\alpha]_D^{22}$: —108.9°.

Die Substanz ist weder in Eisessig- noch in Alkohol-Lösung katalytisch hydrierbar. Sowohl durch 12-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100°, als auch durch 8-stdg. Erhitzen mit Schwefelsäure (d 1.5) bleibt sie unverändert.

3.565 mg Sbst.: 9.765 mg CO_2 , 2.595 mg H_2O .

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 74.95, H 8.39. Gef. C 74.70, H 8.14.

Jodzähl-Bestimmung: 0.1 g Sbst. wird in 10 ccm Chloroform gelöst und unter Zusatz von 10 ccm Brom-Jod-Lösung (Ph. Jap. ed. V.) 48 Stdn. stehen gelassen. Durch Zurücktitrieren mit 0.1- n . Thiosulfat wurde der Verbrauch von 10.0 ccm Brom-Jod-Lösung ermittelt, entspr. der Jodzähl 127 (= 0.96 Doppelbindungen).

Dioxim: Dargestellt durch Einwirkung von Hydroxylamin-hydrochlorid unter Zusatz von Calciumcarbonat in siedendem Alkohol. Farblose Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 244—245° (unt. Zers.).

3.300 mg Sbst.: 7.830 mg CO_2 , 2.400 mg H_2O . — 4.315 mg Sbst.: 0.485 ccm N_2 (26°, 761 mm).

$C_{12}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 64.82, H 8.17, N 12.61.

Gef. „ 64.71, „ 8.13, „ 12.83.

Mono-semicarbazon: Dargestellt durch Einwirkung von Semicarbazid in Alkohol. Farblose Prismen aus Alkohol vom Schmp. 240° (unt. Zers.).

3.895 mg Sbst.: 8.945 mg CO_2 , 2.750 mg H_2O . — 4.510 mg Sbst.: 0.683 ccm N_2 (14.5°, 757 mm).

$C_{18}H_{19}O_2N_3$. Ber. C 62.61, H 7.67, N 16.86.

Gef. „ 62.63, „ 7.90, „ 17.55.

Enol-Acetat: Dargestellt durch Kochen mit Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat. Farbloses Öl vom Sdp.₃ 134—135°.

4.500 mg Sbst.: 11.765 mg CO_2 , 3.185 mg H_2O .

$C_{14}H_{18}O_3$. Ber. C 71.75, H 7.75. Gef. C 71.31, H 7.92.

Beim Verseifen mit Kalilauge liefert das Acetat wieder das Diketon vom Schmp. 106—107°.

Oxydation des Diketons $C_{12}H_{16}O_2$ zu der Tricarbonsäure
 $C_{10}H_{14}O_6$.

0.6 g Diketon werden in 300 ccm heißem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung unter Zusatz von 0.2 g Natriumcarbonat und einer wäßr. Lösung von 2 g Kaliumpermanganat 24 Stdn. bei Raum-Temperatur gerührt. Dann wird das unverändert zurückbleibende Permanganat durch

schweflige Säure entfärbt, das Filtrat angesäuert, ausgesalzen und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wird unter Zusatz von Calciumcarbonat mit Wasser angerührt und die so von Oxalsäure befreite Lösung wieder angesäuert, ausgesalzen und ausgeäthert. Aus dem stark eingengten Äther-Auszug scheidet sich beim Versetzen mit Petroläther eine Substanz aus, die, aus Essigester-Benzol-Gemisch umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 164—165° liefert. Die so gereinigte Säure ist in Alkohol, Äther und Wasser leicht, in Benzol und Petroläther schwer löslich.

0.0220 g Sbst., in Wasser zu 1 ccm gelöst, α : -0.88° (1 dm, 22°). Mithin $[\alpha]_D^{22}$: -40.0° .

3.215 mg Sbst.: 6.140 mg CO₂, 1.740 mg H₂O. — 5.65 mg Sbst. neutralisiert. 1.32 ccm 0.05-n. KOH (Phenolphthalein).

C₇H₁₁(CO₂H)₃. Ber. C 52.15, H 6.13, Mol.-Gew. 230.

Gef. „ 52.10, „ 6.06, „ 242.

150. P. Hölemann und K. Clusius: Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren, II. Mitteil.: Der Mechanismus der Äthylenbildung bei der Elektrolyse der Propionsäure.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität München; vorgetragen in d. Sitzung am 15. Februar 1937.]

(Eingegangen am 27. Februar 1937.)

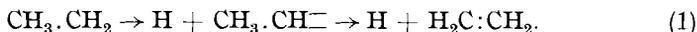
A) Einleitung.

Bekanntlich verläuft bei der Elektrolyse von höheren Fettsäuren die Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen nach dem Schema der Kolbeschen Synthese, $2 R.COO' + 2 \oplus = R.R + 2 CO_2$, nur noch in untergeordnetem Maße. In der Tat können gesättigte Kohlenwasserstoffe in günstigen Fällen nur mit einer Ausbeute von etwa 10% erhalten werden. Als wesentliches Hauptprodukt treten dagegen Olefine auf.

Die Bildung der Olefine ist durch die relativ große Unbeständigkeit der bei der Elektrolyse intermediär entstehenden Alkylradikale R zu erklären. Sie werden zum größten Teil oxydativ angegriffen, bevor sie sich zum Paraffinkohlenwasserstoff zusammenlagern können. Eine Ausnahme bildet das viel stabilere Methylradikal, das gegenüber einer anodischen Oxydation recht unempfindlich ist, so daß die 90—95-proz. Ausbeute an Äthan bei der Elektrolyse der Essigsäure verständlich wird.

Es erschien nun von besonderem Interesse festzustellen, an welcher Stelle des Radikals die Dehydrierung stattfindet. Das Problem wurde zunächst für den einfachsten Fall, die Bildung von Äthylen aus Propionsäure, in Angriff genommen. Von vornherein sind dafür zwei verschiedene Mechanismen denkbar.

Einmal kann das Äthylradikal über Äthyliden durch innere Umlagerung das Äthylen bilden:



Die andere Möglichkeit besteht darin, daß primär an der Methylgruppe des Äthyls Wasserstoff abgespalten und direkt Äthylen erhalten wird:

