

Misch-Schmelzpunkt mit dem Oxim der Oleanonsäure (Smp. 286°)
lag bei 282—283°.

3,730 mg Subst. gaben 10,483 mg CO₂ und 3,26 mg H₂O

4,047 mg Subst. gaben 0,118 cm³ N₂ (20°, 710 mm)

C₃₀H₄₇O₃N Ber. C 76,69 H 9,85 N 2,98%

Gef. „ 76,65 „ 9,78 „ 3,17%

Die Mikroanalysen wurden zum Teil von Herrn Dr. *W. Frowis*, ein weiterer Teil und die Äquiv.-Gew.-Bestimmung von Herrn Dr. *M. Furter* ausgeführt, wofür ich beiden Herren auch an dieser Stelle bestens danke.

Buitenzorg, Java und Zürich,
Chemisches Institut der Universität.

34. Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen IX¹⁾.

Hochgliedrige cyclische Ester aus zweiwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren

von *M. Stoll* und *A. Rouvé*.

(12. II. 36.)

Wie wir in unserer letzten Arbeit¹⁾ zeigen konnten, liefert die Veresterung von Oxycarbonsäuren in hochverdünnter Lösung hauptsächlich drei Reaktionsprodukte; nämlich Monolactone, Dilactone und Trilactone. Ferner wurde festgestellt, dass das Mengenverhältnis, in dem diese Produkte nebeneinander entstehen, abgesehen von der Säurekonzentration, hauptsächlich durch die Kettenlänge der Ausgangssäuren bestimmt wird. So erhält man z. B. bei der Veresterung der 9- bis 10-gliedrigen Oxysäuren fast gar kein monomeres Lacton, dafür aber bis zu 80% Dilacton. Bei den 16-gliedrigen Oxysäuren erhält man dagegen bei gleicher Konzentration neben 70% Monolacton etwa 20% Dilacton.

Ähnliche Verhältnisse hatten schon *L. Ruzicka*, *M. Stoll* und *H. Schinz*²⁾ bei der Darstellung der hochgliedrigen Ketone gefunden. Auch dort konnte man bei der 10-gliedrigen Kette etwa 5—10mal mehr Diketon als Monoketon isolieren. *K. Ziegler*, welcher die Ketonisierung in hochverdünnter Lösung ausführte, konnte ebenfalls die gleiche Feststellung machen.

Verschiedene Forscher sind nun der Ansicht, dass die relativ grossen Bildungsleichtigkeiten der Diketone bzw. Dilactone durch rein wahrscheinlichkeitstheoretische Gesichtspunkte nicht begründet werden können. *K. Ziegler*³⁾ nimmt daher an, dass bei langkettigen

¹⁾ VIII. Mitt. Helv. 18, 1087 (1935).

²⁾ Helv. 11, 672 (1928).

³⁾ A. 504, 112, 114 (1933).

Verbindungen die Ringstellung statistisch bevorzugt sei. *G. Salomon*¹⁾ geht sogar noch weiter und benutzt die obige Erscheinung als eine direkte Stütze für seine Theorie vom „vorgelagerten Gleichgewicht: Ringstellung-Kettenstellung“.

Wie folgende Betrachtungen zeigen mögen, genügen jedoch wahrscheinlichkeitstheoretische Vorstellungen, wie wir sie in unserer letzten Arbeit entwickelt haben, vollständig für die Erklärung der oben erwähnten Tatsachen, insofern man die bei jeder Cyclisation herrschenden Konzentrationsverschiebungen entsprechend berücksichtigt.

Ist bei einem Ringschluss die Bildung des monomeren Cyclisationsprodukts gehemmt, so bildet sich an seiner Stelle ein bimolekulares Reaktionsprodukt. Dadurch wird die Zahl der reaktionsfähigen Molekeln in der Lösung um die Hälfte (schematisch gedacht) erniedrigt. Die nun folgende Cyclisation des bimolekularen Produkts kann demnach in einer mindestens doppelt so grossen Verdünnung vor sich gehen. Dadurch kann eine eventuelle durch die Kettenlänge bedingte Verminderung der Ringbildungsleichtigkeit ausgeglichen oder sogar in das Gegenteil verwandelt werden. Bei den Dilactonen tritt ausserdem noch der cyclisationsbegünstigende Einfluss des Brückensauerstoffatoms hinzu²⁾.

Ist jedoch die Cyclisation des monomolekularen Ausgangsproduktes möglich, so wird zunächst ein grosser Teil der Molekeln dafür verbraucht. Der restliche Teil, welcher sich inzwischen durch bimolekulare Reaktion noch um die Hälfte verkleinert hat, kann nunmehr in sehr verdünnter Lösung reagieren, so dass der Ringschluss des bimolekularen Reaktionsprodukts trotz einer sicherlich kleineren Cyclisationskonstanten dennoch mit einer relativ besseren Ausbeute verläuft, als der entsprechende Ringschluss des monomolekularen Ausgangsproduktes.

So wird z.B. der 24-Ring bei einer Anfangskonzentration von 1,7 g pro Liter in 60-proz. Ausbeute erhalten. Dadurch werden etwa $\frac{2}{3}$ aller Molekeln verbraucht. Das restliche Drittel der Molekeln verwandelt sich durch bimolekulare Reaktion in bimolekulare Oxy Säuremolekeln. Dadurch erniedrigt sich die Anzahl der reaktionsfähigen Molekeln auf ca. $\frac{1}{6}$ der Anfangskonzentration. Eine solche Konzentrationserniedrigung müsste bei der 16-gliedrigen Kette, wie unsere früheren Versuche gezeigt hatten³⁾, die Ausbeute von 60% auf 90% erhöhen. Da der 24-gliedrige Lactonring etwa die gleiche Bildungsleichtigkeit besitzt wie der 16-gliedrige⁴⁾, so ist

¹⁾ Helv. **16**, 1371 (Fussnote) (1933).

²⁾ Helv. **18**, 1109 (1935).

³⁾ Vgl. Tabelle I, Helv. **17**, 1293 (1934).

⁴⁾ *Stoll und Rouvé*, Helv. **18**, 1108 (1935).

es durchaus verständlich, dass die obigen bimolekularen Oxy-säuremolekeln trotz der sicher geringeren Bildungsleichtigkeit des 48-gliedrigen Dilactonringes infolge der geringen Konzentration dennoch zu 75% cyclisiert werden. (Dies entspricht einer 30-proz. Dilactonausbeute, wenn man die erhaltene Dilactonmenge auf die verwendete Ausgangssäuremenge bezieht.)

Aus dem Obigen erhellt, dass es für einen Ringschluss keineswegs nachteilig ist, wenn er an eine vorangehende bimolekulare Reaktion gebunden ist. Es sollte daher auch möglich sein, die bereits von *Carothers*¹⁾ nach der Umesterungsmethode dargestellten Di-ester aus Dicarbonsäuren und Glykolen nach unserer Methode zu erhalten. Und zwar erwarteten wir ähnliche Ausbeuten, wie wir sie bei den Dilactonen gefunden hatten.

Es ist uns nun in der Tat gelungen, solche Di-ester darzustellen, doch blieben die Ausbeuten hinter den erwarteten zurück. So lieferte die Veresterung von 0,005 mol/L Nonamethylenglykol III mit 0,005 mol/L Azelaänsäure nur 54% Di-ester VI. Unter den genau gleichen Reaktionsbedingungen lieferten 2mal 0,0025 mol/L 8-Oxypelargonsäure 80% Dilacton Ib. Die Verdoppelung der Anfangskonzentration hatte somit eine mehr als 26-proz. Ausbeuteverminderung zur Folge, ein Wert, der mehr als doppelt so gross ist, als der entsprechende Wert in der Lactonreihe. Es musste somit die Reaktion ohne Zweifel gegenüber Konzentrationsänderungen viel empfindlicher sein, als dies bei der Dilactonbildung der Fall war.

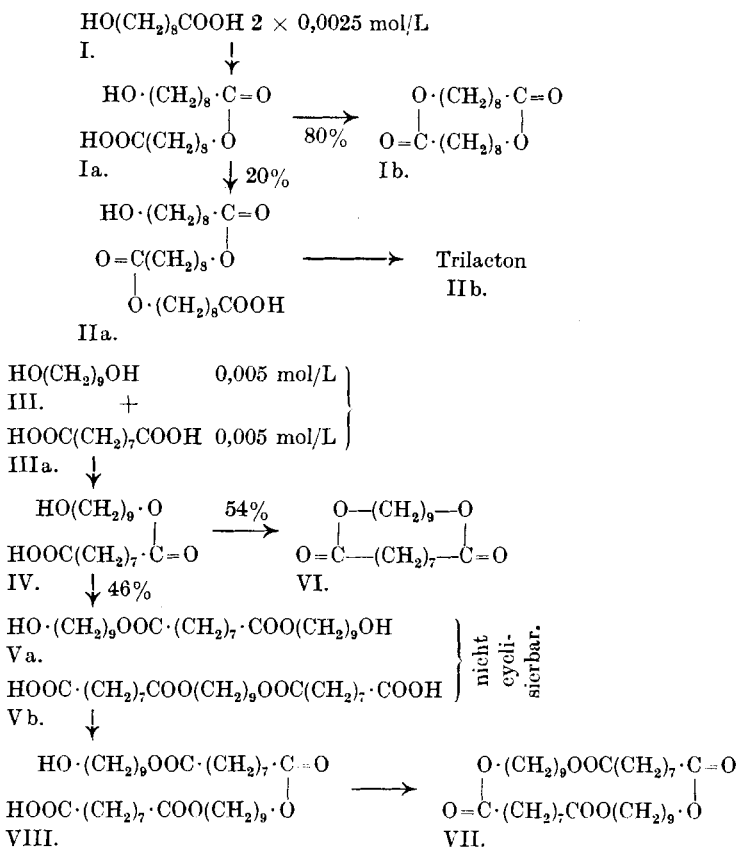
Theoretisch lässt sich diese interessante Eigentümlichkeit leicht folgendermassen erklären (vgl. Tabelle S. 256):

Während bei den Lactonen die sekundäre bimolekulare Reaktion zu einem Körper IIa führt, welcher sich in monomolekularer Reaktion unmittelbar in ein Trilacton IIb verwandeln kann, so führt die sekundäre bimolekulare Reaktion bei den Di-estern entweder zu einem neutralen Glykol Va oder zu einer Dicarbonsäure Vb, welche ihrerseits zuerst notwendigerweise nochmals bimolekular reagieren müssen, bevor die durch Cyclisation zu dem Tetra-ester VII von der Weiterreaktion ausgeschlossen werden können. Dies bedingt naturgemäss eine Erhöhung der Ausbeute an Polyestern auf Kosten der Di-ester, d. h. jede Konzentrationserhöhung verursacht eine doppelt so grosse sekundäre bimolekulare Reaktion als bei den Lactonen bzw. Dilactonen. Dieser Umstand ermöglichte es uns, die Tetra-ester in analysenreiner Form zu fassen, während uns die entsprechende Isolierung der Tetralactone nie gelungen ist.

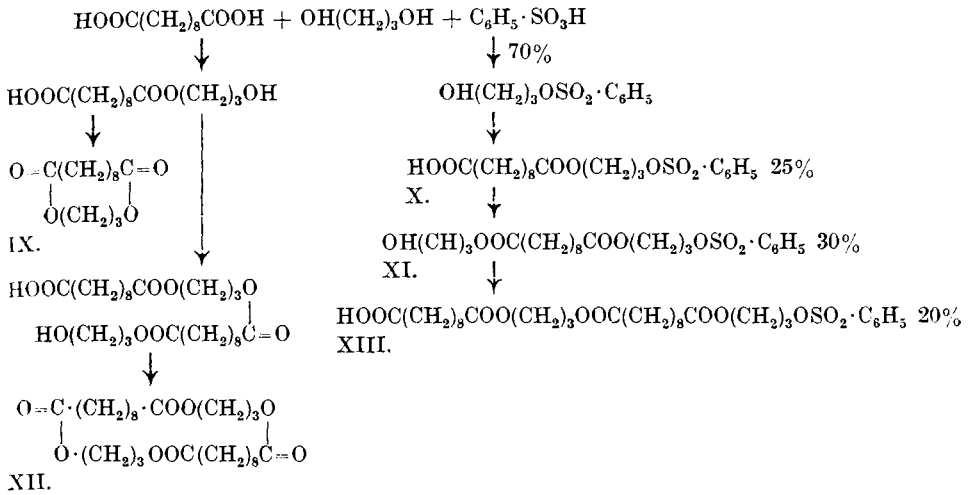
Zum Schlusse möchten wir noch auf eine besondere Reaktionsfähigkeit der Glykole gegenüber der Benzolsulfonsäure hinweisen.

¹⁾ Am. Soc. 55, 5031, 5039 (1933).

Als wir nämlich äquimolekulare Mengen Trimethylenglykol und Sebacinsäure nach unserer Methode mit Benzolsulfonsäure als Katalysator verestern wollten, bemerkten wir eine starke Abnahme der



Katalysatorkonzentration. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab sich nun, dass etwa 70% des Glykols mit der Benzolsulfonsäure zum Mono-ester verestert worden waren. Der so entstandene Mono-ester setzte sich hierauf bei der fortschreitenden Veresterung sukzessive mit Sebacinsäure, Trimethylenglykol und wieder mit Sebacinsäure um und lieferte dadurch die schwefelhaltigen Ester X, XI und XIII. Nur ein kleiner Teil des Trimethylenglykols konnte die normale, bimolekulare Reaktion eingehen, welche schliesslich zum Di-ester IX und zum Tetra-ester XII führte. Dieser partiellen Veresterung des Trimethylenglykols durch die Benzolsulfonsäure entsprach eine zu Beginn der Reaktion beobachtete starke Abnahme der Säurekonzentration. Es war dies das erste Mal, dass wir eine direkte Einwirkung der Benzolsulfonsäure auf die Oxygruppe feststellen konnten.



Geruchlich sind diese Di-ester von keiner Bedeutung. Obschon der Di-ester IX einen 15-gliedrigen Ring enthält, so besitzt er dennoch nur einen ganz entfernt an Moschus erinnernden Geruch.

Experimenteller Teil.

Veresterung von Azelaïnsäure mit Azelaïn-glykol.

7,45 g krystallwasserhaltige Benzolsulfonsäure wurden in 10 Liter absoluten Benzols (21°) 8 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Im Wasserabscheider hatte sich während dieser Zeit 1,7 g Wasser angesammelt. Durch Titration einer Probe von 50 cm³ (gemessen bei 70°, wie früher angegeben worden ist), verdünnt mit dem doppelten Volumen neutralen Alkohols, wurde festgestellt, dass die Lösung 6,40 g wasserfreie Benzolsulfosäure enthielt.

Nun wurden 8,0022 g Azelaïn-glykol (VZ. kleiner als 0,2, Smp. 45°—46°) eingefüllt und weitere 12 Stunden erhitzt. Während dieser Zeit hatte keine Spur einer Veresterung mit der Benzolsulfosäure festgestellt werden können. Hierauf wurden 9,3992 g Azelaïnsäure (SZ. 594; VZ. 596, Ber. 596,5, Smp. 106°—107°), das ist ungefähr $\frac{1}{20}$ Mol, so rasch wie möglich zugegeben. Zu dem Zweck wurde die Säure in einen kleinen, wie ein *Soxhlet*-Extraktor ausgebildeten Apparat, welcher von den heissen Benzoldämpfen umspült und durch den Rückfluss gespeist wurde, gebracht. Nach zweimaligem Absyphonieren war die gesamte Säuremenge eingetragen und die titrimetrische Verfolgung der Reaktion nahm ihren Anfang.

Im Wasserabscheider hatten sich nach 48 Stunden 1,8 g Wasser angesammelt, was ungefähr den zweimal $\frac{1}{20}$ Mol angewandter Substanz entsprach.

Säureumsatz in % . .	0	4	8	10	20	34	45	54	89
sec $\times 10^{-3}$	0	0,3	0,9	1,8	3,6	7,2	10,8	14,4	64,8
cm ³ 0,1-n. KOH pro 50 cm ³ Lösung . . .	4,71 ¹⁾	4,51	4,35	4,23	3,75	3,11	2,60	2,16	0,53
$k_1 \times 0,434 \times 10^5$. . .	—	6,3	3,8	2,6	2,7	2,5	2,4	2,4	1,4

(k_1 analog wie früher nach der ersten Ordnung berechnet, obschon es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt. Dies wurde gemacht, um einen Vergleich mit der Geschwindigkeitskonstanten des Dilactons aus der Oxypelargonsäure²⁾ zu erlauben.)

Zur Aufarbeitung wurde wieder zunächst die Benzolsulfonsäure durch gründliches Waschen mit Wasser aus der Reaktionslösung heraus gelöst und mit 0,1-n. Lauge und Methylorange als Indikator titrimetrisch bestimmt. Es konnten so 6,48 g krystallwasserhaltige Benzolsulfonsäure, d. h. 98% der angewandten Menge, wieder identifiziert werden. (Nach Abzug der für die 12 Proben verbrauchten Menge hätten noch 6,63 g in der Lösung verbleiben müssen.) Die Titration mit Naphtolphtalein als Indikator zeigte die Anwesenheit von Spuren von Azelainsäure an.

Aus den Carbonatauszügen wurden 0,87 g Säuren regeneriert und dabei 0,55 g Zwischenschichten abgetrennt. Durch Eindampfen der benzolischen Lösung erhielt man 14,50 g neutrale Anteile (Ber. 14,58). Von den letzteren waren 10,1 g in Pentan löslich und 4,25 g unlöslich. Erstere wurden im Hochvakuum destilliert und in die folgenden Fraktionen zerlegt:

0,01 mm	80—148°	0,7 g	
0,01 ..	148—153°	7,5 g	Hauptfraktion farblos, Smp. 5—6°
	153—165°	0,7 g	
	R	1,2 g	

Durch zwei weitere Destillationen wurden 4 g einer Analysenfraktion herausgeschält, welche unter 0,01 mm Druck bei 147—148° sott und bei 10—12° schmolz.

$C_{18}H_{32}O_4$	Ber. C 69,2	H 10,2%	EZ. 359,5
(VI.)	Gef. ,, 69,26	„ 10,40%	„ 362,3

$$d_D^{19,2} = 1,0094; \quad n_D^{19,5} = 1,4702; \quad M_D \text{ Ber. für } C_{18}H_{32}O_4 \text{ 86,43; Gef. 86,29}$$

Bei der Verseifung wurden aus 1,9369 g Ester 0,95 g Azelain-glykol vom Smp. 40° (Ber. 0,99 g; Smp. 45°) und 1,18 g Azelainsäure vom Smp. 104—105° (Ber. 1,16 g; Smp. 106°) erhalten.

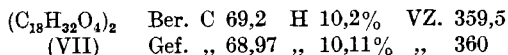
Die in Pentan unlöslichen Teile wurden durch mehrmalige Krystallisation aus Petroläther und später aus Äther gereinigt.

¹⁾ Der Blindwert und der Wert für die Benzolsulfonsäure sind von diesen Zahlen bereits abgezogen worden.

Ferner möchten wir an dieser Stelle auf zwei Fehler aufmerksam machen, welche sich in unsere letzte Arbeit *Helv.* **18**, 1087 (1935) eingeschlichen haben. In der Tabelle auf S. 1118 oben soll es unter BS statt 4,04 heissen 3,94 und in der Tabelle auf S. 1121 unten soll es unter BS statt 4,02 heissen 3,90.

²⁾ *Helv.* **18**, 1118 (1935).

Man erhielt 0,8 g eines schön krystallisierten Produkts, welches bei 70° schmolz. Aus den Mutterlaugen gewann man noch 0,9 g Krystalle, welche bei 65—68° schmolzen.



Bei der Verseifung von 0,6360 g obiger Substanz erhielt man 0,3295 g Azelaïn-glykol vom Smp. 46—48°; das sind 51,8% (Ber. 51,3%) und 0,3872 g Azelaïnsäure vom Smp. 105—106°; das sind 60,9% (Ber. 60,3%).

Die sauren Teile wurden sorgfältig im Hochvakuum getrocknet und während 10 Tagen im Vakuumexsikkator stehen gelassen. Nachdem das Produkt gewichtskonstant geworden war, wurde es titriert und verseift.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ Azelaïnsäure		Ber. SZ. 596	VZ. 596	EZ. 000
Ester aus:				
(IV) $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$	1 Mol Azelaïnsäure und 1 Mol Azelaïn-glykol	Ber. ,, 169	,, 339	,, 169
(Vb) $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_8$	2 Mol Azelaïnsäure und 1 Mol Azelaïn-glykol			
		Gef. ,, 219	,, 413	,, 194

Daraus geht hervor, dass die obige Säure zur Hauptsache aus der Säure Vb besteht, welche mit etwas Säure IV, evtl. Azelaïnsäure verunreinigt ist.

Veresterung von Sebacinsäure mit Trimethylenglykol.

Zunächst stellte man sich eine wasserfreie Lösung von Benzolsulfonsäure in Benzol her, welche in 100 cm³ 5,35 g wasserfreie Säure enthielt. Dann wurden zu 10 Liter (28°) absoluten Benzols 4,0680 g ($\frac{1}{20}$ Mol) sehr sorgfältig gereinigtes Trimethylenglykol gegeben. Nach einstündigem Erhitzen wurde ein Probe genommen, welche vollständig klar war. Das verwendete Trimethylenglykol hatte die folgenden Konstanten: Sdp._{12,5 mm} 110—110,5°; $d_4^{24} = 1,0492$ $n_D^{24,5} = 1,4380$. Hierauf wurden 10,7658 g 99,8-proz. ($\frac{1}{20}$ Mol) Sebacinsäure (SZ:549 Ber. 553,9) vom Smp. 132—133° zugegeben. Nach 20-stündigem Erhitzen war der Titer der Lösung unverändert geblieben. Nun wurden die 100 cm³ Benzolsulfonsäurelösung zugegeben und mit der titrimetrischen Verfolgung der Reaktion begonnen.

Säureumsatz in % . .	0	9	14	26	39	58	75	89	100
sec × 10 ⁻³	0	0,2	0,54	1,8	3,6	7,2	10,8	21,6	170
cm ³ 0,1-n. KOH pro 50 cm ³ Lösg. 70% .	4,90	4,44	4,19	3,59	3,00	2,05	1,54	0,64	0,01
$K_1 \times 0,43 \times 10^5$. .	—	21,4	12,5	7,6	6,0	5,3	4,9	4,1	1,5
$k_2 \times 10^5$	—	10,3	6,4	4,1	3,6	3,9	4,1	6,3	—

Während der Reaktion hatten sich 1,6 cm³ Wasser abgeschieden. Nach Abzug der durch die Proben verbrauchten Substanzmengen

mussten in der Lösung 11,7817 g veresterte Reaktionsprodukte und 5,52 g krystallwasserhaltige Benzolsulfosäure zu finden sein.

Zur Aufarbeitung wurde die benzolische Lösung dreimal mit je 360 cm³ Wasser gründlich gewaschen und die ausgewaschene Benzolsulfonsäure durch Titration mit Methylorange bestimmt. Es konnten so insgesamt 0,56 g, d. h. 10% der angewandten Säuremenge identifiziert werden. Somit mussten 90% davon an der Reaktion teilgenommen haben unter Bildung von Benzolsulfosäure-estern. Da die Säurezahl der Lösung am Schlusse der Reaktion ungefähr der zugesetzten Menge Benzolsulfonsäure entsprach, so musste das Reaktionsprodukt natürlich nunmehr auch Sebacinsäure oder deren kompliziert zusammengesetzte Estersäuren enthalten. Ferner wurde durch Eindampfen der Waschwässer festgestellt, dass darin kein Trimethylenglykol mehr enthalten sein konnte.

Die weitere Aufarbeitung geschah wie üblich durch Trennung in saure (4,4 g) und neutrale (10,85 g) Anteile. Letztere wurden durch Pentan und Äther in drei weitere Teile zerlegt, nämlich in: a) 1,25 g in Pentan leicht lösliches Öl; b) 0,75 g in Pentan und Äther schwerlösliche Krystalle vom Smp. 113—114°; und c) 8,85 g in Äther lösliche, in Pentan unlösliche, schwefelhaltige Öle. Total entstanden somit infolge der Einwirkung der Benzolsulfonsäure anstatt der erwarteten 11,78 g 15,3 g Reaktionsprodukte.

a) Die pentanlöslichen Teile wurden durch dreimalige Destillation in kleinen Spiralkölbchen gereinigt und dabei folgende Mittelfraktion abgetrennt:

0,02 mm 100—102°, 0,7 g, Smp. 14—17°

$C_{13}H_{22}O_4$	Ber. C 64,4	H 9,1 %
(IX)	Gef. „ 63,57	„ 9,19%

$d_4^{20} = 1,0747$; $n_D^{20} = 1,4719$; M_D für $C_{13}H_{22}O_4$ Ber. 63,34; Gef. 63,04

b) Die pentanunlöslichen Teile wurden aus heissem Benzol umkrystallisiert, nachdem sie zuerst mit Äther von den anhaftenden schwefelhaltigen Bestandteilen befreit worden waren. Man erhielt 0,75 g schöne Krystalle, welche scharf bei 113—113,5° schmolzen.

$(C_{13}H_{22}O_4)_2$	Ber. C 64,4	H 9,1 %	VZ. 463
(XII)	Gef. „ 64,67	„ 9,23%	„ 461

Durch Aufarbeitung der Verseifungslaugen konnten 20,9% Trimethylenglykol und 85% Sebacinsäure isoliert werden. Für die obige Formel berechnet sich 31,4% Glykol und 83,5% Sebacinsäure.

c) Schwefelhaltige Veresterungsprodukte. Diese bilden die Hauptmenge (8,85 g). Sie waren nicht destillierbar. Wie die SZ. zeigte, bestanden diese anscheinend neutralen Teile noch zum grossen Teil aus schwachen Säuren, welche durch 10-proz. Sodalösung nur unvollständig herausgelöst wurden. Durch eine erneute Behandlung

mit Sodalösung konnten daraus 1,85 g einer Säure, welche ungefähr der obigen Formel XIII entsprach, isoliert werden.

$C_{32}H_{50}O_{11}S$	Ber. SZ.	87,2	EZ.	349	VZ.	436	Sebacinsäure	63%	S	4,98%
(XIII)	Gef.	„ 112,2	„	310	„	422	„	59%	„	4,78%

Die Säure ist schwer löslich, auch in heissem Alkohol. Sie unterscheidet sich dadurch von dem Säuregemisch X und XIII.

Die verbleibenden 3,9 g neutralen Produkte enthielten immer noch etwas von dieser Säure. Nachdem sie bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden waren, bildeten sie ein braunes, zähes Öl von folgender Zusammensetzung:

$C_{22}H_{34}O_8S$	Ber. SZ.	0	EZ.	366	VZ.	366	Sebacinsäure	44,1%
(XI)	Gef.	„ 35,4	„	347	„	383	„	42,9%

Aus den 4,4 g sauren Teilen konnte mit Benzol etwa 15—20% unveränderte Sebacinsäure isoliert werden (Smp. 123—126°). Nach verschiedentlichem Umlösen und Trocknen verblieben schliesslich 2,85 g einer glasharten Masse, welche die folgenden Analysenzahlen ergab:

(X) $C_{19}H_{28}O_7S$	Ber. SZ.	140	EZ.	280	VZ.	420	Sebacinsäure	50,5%	S	8,0%
(XIII)	Ber.	„ 87	„	349	„	436	„	63%	„	4,98%
	Gef.	„ 95	„	323	„	418	„	53,5%	„	6,37%

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass die hohe Bildungsleichtigkeit hochgliedriger Dilactone vom wahrscheinlichkeitstheoretischen Standpunkt aus vollständig erklärbar ist, wenn die Konzentrationsverhältnisse entsprechend berücksichtigt werden.

2. Die prinzipiell gleichwertige Bildungsleichtigkeit hochgliedriger cyclischer Di-ester aus Dicarbonsäuren und Glykolen wurde experimentell geprüft. Die dabei festgestellte Empfindlichkeit der Bildungsleichtigkeit gegenüber den Konzentrationsbedingungen wurde theoretisch begründet.

Genf, Laboratorium der Fa. *Firmenich & Co.*,
vorm. *Chuit, Naef & Co.*

35. Über den Mechanismus des Lumichromabbaus der Flavine

von P. Karrer, T. Köbner und F. Zehender.

(13. II. 36.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ hatten wir gezeigt, dass bei der Belichtung des 9-[3'-Oxypropyl]-iso-alloxazins (I) in 75-proz. Methanol ein neues Flavin entsteht, das wir mit Vorbehalt als Iso-alloxazin-9-propionsäure ansprachen. Die genauere Untersuchung der Reak-

¹⁾ P. Karrer, T. Köbner, H. Salomon und F. Zehender, *Helv.* **18**, 266 (1935).