

Zur Kenntnis der Korksubstanz

(I. Mitteilung)

von

M. v. Schmidt.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1903.)

Die Phellonsäure.

Die bereits im Jahre 1787 von Brugnatelli¹ beobachtete Tatsache, daß der Kork beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure Korksäure liefert, ließ auf das Vorhandensein von Fettsäuren oder deren Glyzeriden (siehe II. Abhandlung) schließen. Aber erst v. Höhnel² gelang es, nachzuweisen, daß der Kork einen durch Kalilauge verseifbaren Körper enthält. Er nannte ihn Suberin und betrachtete ihn als den wesentlichsten chemischen Bestandteil desselben.

Angeregt durch diesen Hinweis unternahm es Kügler,³ diesen Körper näher zu studieren, indem er Korkmehl mit alkoholischem Kali extrahierte. Auf diese Weise erhielt er ein Gemenge von Kalisalzen verschiedener Fettsäuren, aus welchem er eine solche von der Formel $C_{22}H_{49}O_3$ isolierte, die er Phellonsäure benannte.

Gilson⁴ bestätigte die Angaben Kügler's in bezug auf die Phellonsäure, wußte aber ebenso wenig wie sein Vorgänger

¹ Elementi di Chimica, tome II, p. 106.

² Akad. Ber., LXXVI.

³ »Über das Suberin.« Inauguraldissertation der Universität Straßburg, 1884.

⁴ »La Suberine et les cellules du Liège.« Abdruck aus der belgischen Zeitschrift »La Cellule«, Tome VI, Fascicule 1; Louvain 1890, bei Aug. Peters.

mehr als die empirische Formel und die Eigenschaften der Säure und einiger ihrer Salze darüber mitzuteilen.

Es erschien mir somit eine dankenswerte Aufgabe, die genannten Arbeiten zunächst zu kontrollieren und — wenn möglich — zur Aufklärung der gänzlich unbekanntenen Konstitution der Phellonsäure beizutragen.

Vorbereitende Operationen.

Zur Vornahme der ersten orientierenden Versuche hoffte ich, mit 500 g Kork mein Auslangen zu finden. Da ich eine Untersuchung aller seiner Bestandteile gelegentlich vorzunehmen beabsichtigte, so konnte ich nicht unmittelbar zur Verseifung schreiten, sondern war gezwungen, zunächst durch Lösungsmittel eine vorläufige Trennung der näheren Korkbestandteile anzustreben. Dementsprechend wurde der fein geraspelte Kork im Extraktionsapparate vorerst mit Benzol ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb eine gelblich gefärbte, krümlige Masse — das Cerin Kügler's —, die vorläufig beiseite gestellt wurde. Der Extraktion mit Benzol folgte eine solche mit Alkohol; sie gab eine tiefbraun gefärbte Lösung, welche als Hauptbestandteil Gerbstoffe enthielt. Der hiedurch nicht merklich veränderte Rückstand wurde mit einer dreiprozentigen Sodalösung, die nach Gilson keine Verseifung der Fette bewirkt, wiederholt ausgekocht, sodann mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Er war jetzt erheblich dunkler gefärbt und gab deutlich die Phloroglucinreaktion. Da die alkalischen Auszüge auf Zusatz von Salzsäure nur spärliche braune Flocken einer huminartigen Substanz lieferten, die wenig einladend für eine nähere Untersuchung war, so verzichtete ich auf ihre Verarbeitung. Als letzte vorbereitende Operation folgte eine Entfernung des im ausgelaugten Rückstand enthaltenen Lignins durch Kochen mit einer fünfprozentigen Lösung von Natriumbisulfit unter gleichzeitigem Einleiten von Schwefeldioxyd. Da nach erschöpfendem Auswaschen mit heißem Wasser durch Phloroglucin und Salzsäure keine Spur einer Rotfärbung hervorgebracht wurde, konnte auf die völlige

Abwesenheit der in der Technik als »inkrustierende Substanz« bezeichneten Körper geschlossen werden.

Darstellung der Phellonsäure.

Der so gereinigte Kork wurde mit einer dreiprozentigen Lösung von alkoholischem Kali eine Stunde lang vor dem Rückflußkühler gekocht, sodann heiß filtriert und der Rückstand mit stets erneuten Mengen von Alkohol so lange ausgekocht, bis die Lösung völlig farblos erschien.

A. Rückstand. Er war kaffeebraun gefärbt und lieferte beim Auskochen mit Wasser dunkel gefärbte Lösungen, aus welchen durch Salzsäure braune Flocken abgeschieden werden konnten; sein Gewicht betrug ungefähr 50% der ursprünglichen Korksubstanz. Daß er nicht bloß aus Zellulose bestand, war schon durch das Ansehen zu erkennen. Kupferoxydammoniak brachte nur einen Teil desselben in Lösung und was zurückblieb, war im Aussehen nur wenig von dem ursprünglichen Körper verschieden. Ein Versuch, die vorhandene Zellulose durch Kochen mit Glycerinschwefelsäure in reinerer Form zu erhalten, ergab kein Resultat. Es scheint somit, daß die Grundsubstanz des Korkes neben Lignin und Zellulose noch andere Körper enthält, die der Untersuchung wert sind.

B. Filtrat. Das Verfahren, welches ich zur Isolierung der hier vorhandenen Phellonsäure von den übrigen anwesenden Fettsäuren versuchte, gründet sich auf die bemerkenswerte Tatsache, daß ihre Alkalisalze in Wasser so gut wie unlöslich sind, hingegen aus kochendem Alkohol umkrystallisiert werden können.

Sonach wurde zunächst der Alkohol abdestilliert und der stark gelb gefärbte Rückstand so lange mit Wasser ausgekocht, bis er rein weiß erschien. Da eine Filtration wegen der schleimigen Beschaffenheit des Kalisalzes sich als fast unmöglich erwies, blieb nichts übrig, als die Flüssigkeit abzuheben und den Niederschlag durch Dekantation zu waschen. Die Ausbeuten an Phellonsäure sind nach diesem Verfahren nichts weniger als befriedigend und dieses selbst nicht gerade expeditiv. Denn abgesehen davon, daß die trübe Flüssigkeit

mindestens 24 Stunden der Ruhe überlassen werden muß, um abgezogen werden zu können, scheint das in reinem Wasser unlösliche Kalisalz sich in der darüberstehenden Seifenlösung nicht unerheblich aufzulösen oder doch so weit emulgiert zu bleiben, daß man eine vollständige Lösung vor sich zu haben glaubt. Immerhin aber ist diese Methode noch das beste Mittel, um in verhältnismäßig kurzer Zeit zu einer, wenn auch bescheidenen Menge reiner Phellonsäure zu gelangen und der von Kügler versuchten Trennung durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumsalzen vorzuziehen.

Das so erhaltene rohe Kalisalz wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, die immer noch ein wenig gelblich gefärbte Mutterlauge durch Abdestillieren vom Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser gelöst und mit den zuerst erhaltenen wässrigen Auszügen vereinigt. Aus diesen konnte durch Ausfällen mit Chlornatrium ein voluminöser Niederschlag erhalten werden, der — einmal ausgeschieden — auch in reinem Wasser unlöslich ist. Er erwies sich als das Natronsalz der Phellonsäure und konnte wie das Kalisalz durch fortgesetztes Waschen mit Wasser und schließliches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Beide Salze lieferten nach der Zersetzung mit Salzsäure Phellonsäure, die nur aus Alkohol umkrystallisiert zu werden brauchte, um analysenfähig zu sein. Dieses sonst bei Fettsäuren nicht ratsame Lösungsmittel konnte hier unbedenklich in Anwendung gebracht werden, nachdem ein Vorversuch mich darüber belehrte, daß eine Esterifizierung auch bei lange fortgesetztem Kochen nicht zu befürchten war.

Die chlornatriumhaltige Mutterlauge gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen stark braun gefärbten, klebrigen Niederschlag, der auf dem Wasserbade leicht zusammengesmolzen werden konnte und beim Erkalten zu einem weichen, aber deutlich krystallinischen Kuchen erstarrte. Er enthält alle übrigen vorhandenen Fettsäuren und wurde vorläufig beiseite gestellt.

Die so erhaltene Phellonsäure bildet schneeweiße, wenig ausgebildete Krystalle, die bei 96° schmelzen und beim Erkalten zu einer sehr harten, klingenden Masse erstarren. In kochendem Alkohol, Benzol und Eisessig löst sie sich

verhältnismäßig leicht, schwieriger in Äther und Essigäther und noch weniger in Petroleumäther.

Obgleich die von Kügler angegebenen Analysen mit jenen von Gilson sehr befriedigend übereinstimmen und der von mir ermittelte Schmelzpunkt der Säure, als mit jenem der genannten Autoren zusammenfallend, einen Zweifel an der Reinheit meines Präparates ausschloß, so hielt ich es doch für geraten, die Identität desselben auch analytisch festzustellen. Die Elementaranalyse der im Wasserstoffstrom bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0·2052 g derselben gaben 0·5609 g Kohlensäure und 0·2214 g Wasser.

| In 100 Teilen: | Gefunden | Berechnet für $C_{22}H_{42}O_3$ |
|----------------------|--------------|------------------------------------|
| Kohlenstoff | 74·47 | 74·58 |
| Wasserstoff | 12·02 | 11·86 |
| Sauerstoff | 13·51 | 13·56 |
| | <hr/> 100·00 | <hr/> 100·00 |

Da diese Zahlen befriedigend übereinstimmen, so war ich berechtigt, meine Säure als Phellonsäure anzusprechen.

Es war vorauszusehen, daß die Aufklärung einer hochmolekularen Verbindung dieser Art nicht von heute auf morgen und nur mit Zuhilfenahme größerer Mengen von Substanz (mein Vorrat an Phellonsäure belief sich auf etwa 10 g) erfolgen konnte. Ich beschloß daher, 10 kg Kork zu verarbeiten und erfülle hiemit eine Pflicht der Dankbarkeit, indem ich erwähne, daß die Munifizienz der Firma Viktor Alder mich in die Lage versetzte, die Bewältigung solcher Massen durchzuführen, die mir mit den beschränkten Hilfsmitteln des Laboratoriums kaum in absehbarer Zeit gelungen wäre.

Da mir die Untersuchung der Fettsäuren des Korkes in erster Linie am Herzen lag, so beschränkte sich die fabriksmäßige Verarbeitung des Materials auf eine Extraktion des Korkmehls mit Benzol und die Verseifung des Rückstandes mit alkoholischem Kali, welche Operationen mit anerkannter Präzision vollzogen wurden.

Die Trennung der so erhaltenen rohen Kalisalze konnte nach unsäglichen Mühen durch die oben beschriebene Methode im Laboratorium erreicht werden und ergab eine Ausbeute von beiläufig 100 g reiner Phellonsäure, ungefähr ebenso viel phellonsäurehaltigen Zwischenprodukten und zirka 2 kg roher Fettsäuren anderer Art.

Ermittlung der Molekulargröße, der Acetylzahl, des Sättigungsgrades.

Als erster und wichtigster Schritt erschien mir die Feststellung der bisher unbekanntten Molekulargröße der Phellonsäure, welche nach der Siedemethode unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt wurde und folgende Werte lieferte:

In 32·98 g CHCl_3 gaben:

| Gramm Substanz | Siedepunkts- erhöhung | Molekular- gewicht |
|-------------------|--------------------------|-----------------------|
| 0·1622 | 0·050 | 353 |
| 0·3502 | 0·100 | 381 |
| 0·5630 | 0·148 | 414 |
| 0·7558 | 0·220 | 357 |

Hieraus ergibt sich, daß die oben angeführte Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_3$, der das Molekulargewicht 354 zukommt, als nach dieser Richtung hin korrekt betrachtet werden muß.

Daß die Phellonsäure einbasisch ist, hat Kügler durch die Analyse einiger Salze bereits nachgewiesen. Ob sie gesättigt oder ungesättigt ist, war noch festzustellen.

Ein nach dem v. Hübel'schen Verfahren vorgenommener Versuch zur Ermittlung der Jodzahl ergab ein negatives Resultat. Ebenso wenig gelang es, Brom zu addieren und durch Kaliumpermanganat eine merkbare Einwirkung hervorzubringen. Sonach erscheint der Schluß berechtigt, daß die Phellonsäure in die Reihe der gesättigten Fettsäuren gehört, was mit ihrer Unveränderlichkeit auch bei höheren Temperaturen und Luftzutritt im Einklang steht.

Über die Stellung des dritten Sauerstoffatoms war bisher nichts Sicheres bekannt. Kügler beschränkt sich ohne Angabe

bestimmter Versuchsbedingungen auf die Registrierung der Tatsache, daß es ihm nicht gelang, »eine Acetylgruppe in den Ester einzuführen«. Es blieb daher das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe eine strittige Frage, die ich zu lösen beflissen war. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Phellonsäure mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang vor dem Rückflußkühler gekocht, wobei völlige Auflösung eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und der dadurch bewirkte Niederschlag mit stets erneuten Mengen von Wasser solange ausgekocht, bis keine Spur einer sauren Reaktion mehr wahrnehmbar war. Der so erhaltene Körper war etwas gelblich gefärbt, wurde daher zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Er zeigte einen Schmelzpunkt von 80° , war also von der Phellonsäure verschieden und mutmaßlich ein Acetylprodukt.

Die übliche maßanalytische Methode zur Bestimmung der Acetylzahl konnte wegen der Unlöslichkeit des phellonsauren Kalis nicht wohl durchgeführt werden. Ich war daher genötigt, das folgende umständlichere Verfahren einzuschlagen.

0·6985 g des vermeintlichen Acetylproduktes wurden mit 50 cm^3 alkoholischer $\frac{1}{2}$ Kalilauge verseift. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Lösung auf 100 cm^3 gebracht. 50 cm^3 derselben, entsprechend 0·34925 g Acetylprodukt, wurden unter Zusatz von Metaphosphorsäure im Vakuum destilliert, wobei 30 cm^3 Natronlauge ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot00255\text{ g NaOH}$) vorgeschlagen wurden. Zum Zurücktitrieren wurden $16\cdot1\text{ cm}^3$ Schwefelsäure ($1\text{ cm}^3 = 1\text{ cm}^3\text{ NaOH}$) verbraucht, wonach zur Neutralisation der abgespaltenen Essigsäure $30 - 16\cdot1 = 13\cdot9\text{ cm}^3$ Lauge erforderlich waren. Da diese 0·035445 g NaOH enthielten, so berechnet sich der Acetylgehalt der Verbindung mit 10·91 %, während die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_4$ 10·86 % verlangt.

Damit ist das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Phellonsäure nachgewiesen und Kügler's Vermutung, daß sie als eine Ketonsäure oder Aldehydsäure aufzufassen sei, widerlegt. Nichtsdestoweniger versuchte ich die Herstellung eines Oxims, die aber, wie vorauszusehen war, mißlang. Eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wurde mit Natron-

lauge neutralisiert, das ausgeschiedene Chlornatrium durch Filtration entfernt und in die klare Flüssigkeit Phellonsäure eingetragen. Da nach tagelangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht die geringste Einwirkung stattfand, wurde das Gemisch vor dem Rückflußkühler gekocht; aber auch in diesem Falle konnte aus der Lösung nichts anderes als unveränderte Phellonsäure gewonnen werden.

Ein Versuch, durch Behandlung mit Phosphortrichlorid das Hydroxyl der Phellonsäure gegen Chlor auszutauschen und dieses durch Wasserstoff zu ersetzen, ergab gleichfalls ein negatives Resultat. Mit Phosphorpentachlorid konnte zwar ein chlorhältiges Produkt erhalten werden, das aber zugleich Phosphor enthielt und trotz aller Mühe nicht davon zu befreien war.

Kalischmelze. — Phellogensäure.

Die Möglichkeit, durch Zerfall des Phellonsäuremoleküls zu Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt zu kommen und damit in eine bekannte Reihe zu gelangen, veranlaßte mich, die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat zu versuchen.

Um die günstigsten Versuchsbedingungen auszumitteln, wurden zunächst 5 g der Säure mit einer zur Verseifung hinreichenden Menge Kalilauge übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Die trockene Masse wurde in eine Silberschale eingetragen, in der zuvor 50 g Kalihydrat mit Wasser angefeuchtet und durch vorsichtiges Erwärmen im Ölbad verflüssigt wurden. Ein deutlich wahrnehmbares Kriterium für das Eintreten der Reaktion konnte ich trotz aufmerksamen Beobachtens nicht entdecken. Ich ließ daher auf gut Glück die Temperatur allmählich bis auf 350° ansteigen und unterbrach dann das Erhitzen, um das Reaktionsprodukt des näheren zu besehen.

Da die Schmelze sich in Wasser völlig klar löste, so war damit bewiesen, daß nicht nur eine Einwirkung stattgefunden hatte, sondern daß diese bis zur völligen Umwandlung der Phellonsäure gediehen war. Damit war ein Anhaltspunkt gewonnen, die notwendige Temperatur und Zeitdauer der Schmelze empirisch auszumitteln. Es war dazu nichts weiter

nötig, als in den verschiedenen Stadien kleine Mengen der Schmelze auf ihre Löslichkeit in Wasser zu prüfen. Auf diese Weise fand ich, daß die Reaktion bereits bei 250° beginnt und bei dieser Temperatur zu Ende geführt werden kann. Es ergab sich ferner, daß ein Überschreiten dieser Minimalgrenze bis zu 350° noch keine erhebliche Verminderung der Ausbeute bewirkt, daß also eine Mitteltemperatur von 300° als die günstigste bezeichnet werden kann.

Auf Grund dieser Vorversuche wurde eine größere Menge Phellonsäure in entsprechender Weise verschmolzen. Die vollständig klare wässrige Lösung der Schmelze ließ auf Zusatz von Phosphorsäure weiße Flocken ausfallen, die durch Filtration von der sauren Flüssigkeit getrennt wurden; die Ausbeute an dieser rohen Säure betrug 90% der Phellonsäure.

Die phosphorsaure Lösung wurde im Vakuum destilliert. Ich erhielt ein deutlich sauer reagierendes Destillat, welches, mit Baryumcarbonat gekocht, filtriert und eingeeengt, eine geringe Menge einer weißen Salzmasse hinterließ. Auf Zusatz von Schwefelsäure trat ein intensiver Geruch nach Buttersäure oder Valeriansäure auf, der die Gegenwart von allerdings geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren erwies.

Die in der Kalischmelze entstandene nicht flüchtige Fettsäure mußte wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert werden, um einen konstanten Schmelzpunkt zu erzielen. Ich fand ihn schließlich bei 121°. Diese Säure löst sich in allen Menstruen erheblich leichter als Phellonsäure. Aus Alkohol krystallisiert sie in feinen Nadeln. In reinem Essigäther ist sie auch in der Wärme nur wenig löslich und fällt beim Erkalten in scheinbar amorphen Flocken aus; enthält hingegen der Essigäther freie Essigsäure, wie dies bei einem von mir verwendeten älteren Präparate der Fall war, so erhält man kompakte, aus sternförmig gruppierten, derben Nadeln bestehende Krystalldrusen.

Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

- I. 0·1388 g Substanz gaben 0·3588 g Kohlensäure und 0·1420 g Wasser.
- II. 0·1830 g Substanz gaben 0·4718 g Kohlensäure und 0·1820 g Wasser.

Hieraus berechnet sich:

| | I | II | Mittel |
|-----------------------|-------|-------|--------|
| Kohlenstoff | 70·49 | 70·31 | 70·40 |
| Wasserstoff | 11·37 | 11·05 | 11·21 |
| Sauerstoff | 18·14 | 18·64 | 18·39 |

Die so erhaltenen Zahlen stimmen am besten mit der Formel $C_{21}H_{40}O_4$, welche verlangt:

| | |
|-----------------------|-------|
| Kohlenstoff | 70·8 |
| Wasserstoff | 11·2 |
| Sauerstoff | 18·0. |

Ob diese Formel oder ein Multiplum derselben die richtige Zusammensetzung des Moleküls repräsentiert, mußte die Bestimmung des Molekulargewichtes ergeben. Dieselbe wurde nach der Siedemethode unter Anwendung von Äthylenbromid als Lösungsmittel durchgeführt.

In 44·41 g Äthylenbromid gaben:

| <u>Gramm</u> <u>Substanz</u> | <u>Siedepunkts-</u> <u>erhöhung</u> | <u>Molekular-</u> <u>gewicht</u> |
|---------------------------------|--|-------------------------------------|
| 0·1008 | 0·042 | 348 |
| 0·1945 | 0·081 | 346 |
| 0·3072 | 0·112 | 398 |
| 0·3929 | 0·126 | 453 |

Da diese Zahlen mit dem aus der Formel $C_{21}H_{40}O_4$ berechneten Molekulargewicht 356 befriedigend übereinstimmen, so kann an dessen Richtigkeit nicht gezweifelt werden.

Es erübrigte noch die Basizitätsbestimmung der Säure und die Analyse ihrer Salze.

Zum Zwecke der ersteren wurde 1 g der Substanz in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Natronlauge (bereitet durch Auflösen von metallischem Natrium in absolutem Alkohol) unter Zusatz von Phenolphthalein titriert. Es waren zur Neutralisation 28 cm^3 Lauge, entsprechend 0·2242 g NaOH nötig. Eine einbasische Säure dieser Zusammensetzung hätte nur die Hälfte dieser Natronmenge erfordert, eine zweibasische

verlangt 0·2246 g NaOH; somit muß die Säure als zweibasisch betrachtet werden.

Zur Bestätigung wurde das so erhaltene Natronsalz aus Alkohol umkrystallisiert, um die vorhandene Spur von Phenolphthalein zu entfernen und die Natriumbestimmung durchgeführt.

0·4660 g Substanz gaben 0·1605 g Natriumsulfat. Dem entspricht ein Natriumgehalt von 11·12%, während sich aus der Formel $C_{21}H_{38}O_4Na_2$ ein solcher von 11·5% berechnet.

Um jeden Zweifel an der Korrektheit der Säureformel zu beseitigen, wurde auch das Natronsalz der Elementaranalyse unterworfen.

0·2703 g desselben gaben, unter Zusatz von Kaliumbichromat verbrannt, 0·6226 g Kohlensäure und 0·2356 g Wasser.

Hieraus berechnet sich:

$$C = 62\cdot82$$

$$H = 9\cdot68,$$

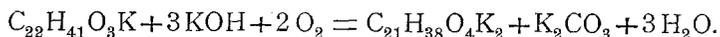
was mit den der Formel $C_{21}H_{38}O_4Na_2$ entsprechenden Werten

$$C = 63\cdot00$$

$$H = 9\cdot50$$

zur Genüge übereinstimmt.

Die Entstehung der oben abgehandelten zweibasischen Säure, die ich Phellogensäure nennen will, läßt sich, wenn man von der gleichzeitigen Bildung der nur in ganz geringer Menge auftretenden flüchtigen Fettsäuren absieht, als eine durch den Sauerstoff der Luft bewirkte Oxydation auffassen, die durch die folgende Gleichung versinnlicht wird:



Da die Phellogensäure durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phellonsäure entsteht, mußte sie sich auch mit Umgehung dieser direkt aus Kork darstellen lassen; es war nur fraglich, ob ihre Trennung von den sonstigen Bestandteilen des Korkes sich in kurzem Wege durchführen ließ. Ich versuchte daher, 500 g Korkmehl partienweise mit Kali zu

verschmelzen, wobei ich wie zuvor die Temperatur zwischen 250 bis 300° erhielt. Beim Zersetzen der Schmelze mit Schwefelsäure schied sich zunächst ein tiefbraunes Öl ab, das beim Erkalten zu einem weichen Krystallkuchen erstarrte. Derselbe wurde mit siedendem Benzol extrahiert und die erhaltene Lösung durch Filtration von dem kohligen Rückstand getrennt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich bräunliche, aber wohl ausgebildete Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren aus Benzol zwar etwas heller wurden, aber immer noch deutlich gefärbt waren, trotzdem die Mutterlaugen bereits farblos erschienen. Auch mit Zuhilfenahme anderer Lösungsmittel gelang es nicht, ein vollkommen ungefärbtes Produkt zu erhalten.

Da mich ein Vorversuch darüber belehrt hatte, daß die Phellogensäure, mit der ich hier offenbar zu tun hatte, durch Kaliumpermanganat nicht angegriffen wird, so beschloß ich, dieses zur Entfärbung zu verwenden. Ich löste die Säure in verdünnter Lauge und ließ so lange tropfenweise Kaliumpermanganat einfließen, bis die anfangs stark gelb gefärbte Flüssigkeit farblos geworden war. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Mangandioxydes konnte die Säure durch Schwefelsäure nahezu völlig weiß abgeschieden und durch neuerliches Umkrystallisieren rein erhalten werden. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 121° und gab bei der Analyse die der Phellogensäure zukommenden Zahlen.

Verhalten der Phellonsäure gegen Brom.

Eine kleine Menge Phellonsäure wurde versuchsweise mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Glasrohre 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich reichlich Bromwasserstoff, ein Beweis, daß eine Einwirkung stattgefunden hatte.

Das Reaktionsprodukt wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom überschüssigen Brom befreit und aus Eisessig umkrystallisiert. Es bildete weiße, wenig entwickelte Krystalle, die bei 80 bis 81° schmolzen. Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge, leichter noch durch Schmelzen mit Kalihydrat, konnte alles Brom abgespalten werden, womit die Möglichkeit gegeben schien, zu einer Säure von niedrigerem

Kohlenstoffgehalt zu gelangen. Da aber der mir zur Verfügung stehende Rest der Phellonsäure für andere Versuche reserviert bleiben mußte, so versuchte ich, die Phellogensäure, von der ich eine größere Menge in Händen hatte, zum Zwecke des Abbaues zu verwenden, jedoch ohne Erfolg. Ich erhielt wohl ein bromhältiges Produkt, das aber trotz aller Bemühungen nicht analysenrein gemacht werden konnte. Zwar gelang es, die braun gefärbte, schmierige Masse durch Petroleumäther in eine ölige und eine krystallinische Fraktion zu zerlegen, doch zeigte diese letztere keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 76° erweichte die Masse, bei 80° war sie halbflüssig und erst gegen 100° erschien sie vollkommen transparent. Auch war sie immer noch gelblich gefärbt und trotz oftmaligen Umkrystallisierens aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln nicht völlig farblos zu erhalten. Es mußte daher der beabsichtigte Versuch als völlig aussichtslos aufgegeben werden.

Oxydation der Phellonsäure mit Salpetersäure. — Iso- phellogensäure.

Wird Phellonsäure mit konzentrierter Salpetersäure anhaltend gekocht, so löst sie sich schließlich völlig auf. Beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine weiße, wachsartige Masse, die durch den Geruch die Anwesenheit flüchtiger Fettsäuren erkennen läßt. Benzol extrahiert daraus eine salbenartige Schmiere, während eine weiße Krystallmasse zurückbleibt, die in heißem Wasser ziemlich löslich ist und daraus umkrystallisiert werden kann; sie erwies sich als Korksäure. Wird der durch Benzol extrahierbare Teil abermals mit Salpetersäure behandelt, so erhält man neue Mengen von Korksäure neben einem Säuregemisch, das bei weiterer Oxydation wiederum Korksäure liefert usf. Man kann sonach behaupten, daß Korksäure das Endprodukt der Einwirkung ist. Die zahlreichen Zwischenprodukte zu isolieren, ist eine Arbeit, die große Quantitäten von Material voraussetzt, denn, wie ich mich überzeugte, sind sie nichts weniger als leicht zu trennen.

Stearinsäure, derselben Behandlung unterworfen, lieferte gleichfalls Korksäure. Es ist daher die letztere durchaus nicht

als charakteristisches Oxydationsprodukt der Phellonsäure zu betrachten, sondern sie entsteht vielmehr bei der Oxydation fast aller Fettsäuren.

Da sich aus diesem Verhalten keinerlei Schlüsse ziehen ließen, versuchte ich eine gemäßigte Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, welche tatsächlich ein anderes Ergebnis lieferte.

5 g Phellonsäure wurden im Erlenmeyerkolben mit 100 cm^3 eines Gemisches von einem Teil konzentrierter Salpetersäure mit vier Teilen Eisessig 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Um die Konzentration der Säure konstant zu erhalten, wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt. Die Reaktion erfolgt vollkommen ruhig unter kaum bemerkbarer Bildung von roten Dämpfen. Nach Ablauf der angegebenen Zeit war eine vollständige Lösung der Substanz eingetreten. Ich goß diese in Wasser, wobei sich ein flockiger weißer Niederschlag abschied, der abfiltriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen wurde.

Da das essigsäure Filtrat nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade nur sehr geringe Mengen einer wachsartigen Substanz hinterließ, so mußte von einer Untersuchung dieser abgesehen werden.

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand konnte durch Äther in einen leicht löslichen und einen schwer löslichen Anteil getrennt werden. Weder der eine noch der andere zeigte einen scharfen Schmelzpunkt und konnte auch durch Umkrystallisieren nicht dahin gebracht werden, was mich veranlaßte, eine Reinigung durch das Kalisalz zu versuchen. Dementsprechend wurden beide Partien mit verdünnter Kalilauge erwärmt, wobei sie sich völlig klar lösten, ein Beweis, daß keine unveränderte Phellonsäure mehr vorhanden war. Die Lösung war jetzt stark gelb gefärbt und ließ beim Erkalten das Kalisalz fast völlig weiß zu Boden fallen. Durch Absaugen, Waschen mit kleinen Mengen kalten Wassers und Umkrystallisieren aus Alkohol konnte es farblos erhalten werden. Die wässrige Lösung des gereinigten Kalisalzes, mit Salzsäure zersetzt, lieferte ein Säuregemenge, welches zwar frei von schmierigen Beimengungen, aber noch kein einheitlicher Körper

war. Erst durch Umkrystallisieren aus Äther gelang es, die Hauptmasse in Form eines bei 100° schmelzenden, deutlich krystallinischen Körpers zu erhalten, während eine geringe Menge einer Säure vom Schmelzpunkte 60 bis 65° aus den Mutterlaugen gewonnen wurde.

Die bei 100° schmelzende Säure ist in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in Äther und Petroleumäther nur schwierig löslich. Bei längerem Erhitzen auf 180° bräunt sie sich und verliert mehr an Gewicht, als durch Anhydridbildung erklärt werden kann.

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 0·1948 g Substanz gaben 0·5041 g Kohlensäure und 0·1993 g Wasser.
 II. 0·1852 g Substanz gaben 0·4795 g Kohlensäure und 0·1905 g Wasser.

Dem entsprechen:

| | I | II |
|-----------------------|-------|-------|
| Kohlenstoff | 70·57 | 70·60 |
| Wasserstoff | 11·36 | 11·43 |
| Sauerstoff | 18·07 | 17·97 |

Hieraus berechnet sich die empirische Formel $C_{21}H_{40}O_4$, welche verlangt:

| | |
|-----------------------|------|
| Kohlenstoff | 70·8 |
| Wasserstoff | 11·2 |
| Sauerstoff | 18·0 |

Diese Säure hat also dieselbe Zusammensetzung wie die durch die Kalischmelze aus Phellonsäure erhaltene, ist aber mit ihr nicht identisch, wie der Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse erkennen lassen. Es war also nötig, zunächst ihre Basizität zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil derselben in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein titriert.

0·8667 g der Säure erforderten zur Neutralisation 12·9 cm^3 Lauge vom Titer 0·0132, entsprechend 0·17065 g NaOH. Da die Formel $C_{21}H_{40}O_4$ für eine Carboxylgruppe 0·09738 g Natriumhydroxyd verlangt, somit für zwei 0·19476 g, so kann

es keinem Zweifel unterliegen, daß auch diese Säure zweibasisch ist.

Die bei fettsauren Salzen unvermeidliche Dissoziation in freies Alkali und saures Salz macht die maßanalytische Bestimmung der Basizität ungenau. Es war daher eine Kontrolle durch die Ermittlung des Natrongehaltes erwünscht, zu welchem Zwecke das Natronsalz durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol vom anhaftenden Phenolphthaleïn befreit werden mußte.

0·3142 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0·1056 g Natriumsulfat. Hieraus ergibt sich ein Natriumgehalt von 10·88%, der mit dem aus der Formel $C_{21}H_{38}O_4Na_2$ berechneten (11·5%) wenn auch nicht sehr scharf, so doch soweit übereinstimmt, daß damit die zweibasische Natur der Säure sicher gestellt erscheint. Ich bezeichne diese mit der Phellogensäure isomere Substanz als Isophellogensäure.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die Phellonsäure durch energische Oxydation beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure, ähnlich den meisten übrigen Fettsäuren, ein Gemisch verschiedenartiger intermediärer Oxydationsprodukte liefert, als deren letztes Glied die Korksäure betrachtet werden muß. Gemäßigte Oxydation mit verdünnter Salpetersäure hingegen führt zur Isophellogensäure. Diese letztere wird — wie ich festzustellen vermochte — durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge nicht in Phellogensäure umgewandelt. Selbst Schmelzen mit Kalihydrat bewirkt diese Umwandlung nicht, denn die aus der Schmelze abgeschiedene Säure gab nicht nur dieselben analytischen Werte, sondern war auch ihrem Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen nach unverändert geblieben.

Die Entstehung der genannten Säure kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Phellonsäure. —

Jodphellansäure. — Isophellonsäure.

Als letzter Versuch zur Aufklärung der Konstitution der Phellonsäure wurde die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter verschiedenen äußeren Umständen studiert.

Zunächst wurde eine Partie von 5 g der Substanz mit 50 cm³ Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1·7 zwei Stunden lang vor dem Rückflußkühler gekocht, das Reaktionsprodukt mit schwefliger Säure entfärbt, durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und nach erschöpfendem Auswaschen mit Wasser aus Benzol umkrystallisiert. Da dieser Körper sich hierin, wie auch in Äther, Alkohol und Petroleumäther mit Leichtigkeit löste, mußte eine Einwirkung stattgefunden haben. Eine qualitative Prüfung ergab, daß er jodhaltig war, doch lieferte die Jodbestimmung erheblich geringere Zahlen, als sich aus der Formel C₂₂H₄₁JO₂ berechnen.

Aus 0·3867 g Substanz erhielt ich 0·1870 g Jodsilber, was einem Jodgehalt von 26·14% entspricht, während die theoretische Menge 27·37% beträgt. Die hier offenbar, wenn auch nicht vollkommen rein vorliegende Verbindung C₂₂H₄₁JO₂ mag als Jodphellonsäure bezeichnet werden.

Wird diese mit schwacher Kalilauge oder verdünnter Sodaauslösung erwärmt, so löst sie sich vollkommen klar. Kocht man aber die Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers mehrere Stunden lang, so wird alles Jod abgespalten und es scheidet sich das unlösliche Alkalisalz der Phellonsäure ab, aus welchem durch Zersetzung mit Salzsäure die Phellonsäure unverändert erhalten werden kann.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, von diesem Jodprodukt zu der entsprechenden Fettsäure zu gelangen, so versuchte ich eine Reduktion durch Kochen mit Zink und alkoholischer Salzsäure. Beim Erkalten der Lösung schieden sich weiße Krystallmassen ab, die bei 52 bis 53° schmolzen und sich bei näherer Prüfung als der Äthylester einer Säure erwiesen. Diese selbst erhielt ich durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge in Gestalt von undeutlich entwickelten Krystallen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol einen konstanten Schmelzpunkt von 73° zeigten. Sie löst sich zum Unterschiede von Phellonsäure leicht in Alkalien, desgleichen in Alkohol, Äther und Benzol, schwieriger in Petroleumäther. Es ist eine gesättigte Säure, denn ihre Jodzahl ist gleich Null und Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wirkt selbst in der Siedehitze nicht merklich auf sie

ein. Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Resultate.

- I. 0·2253 g Substanz gaben 0·6160 g Kohlensäure und 0·2430 g Wasser, entsprechend 74·56% Kohlenstoff und 11·98% Wasserstoff.
 II. 0·1724 g Substanz gaben 0·4713 g Kohlensäure und 0·1874 g Wasser, entsprechend 74·55% Kohlenstoff und 12·07% Wasserstoff.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für | Gefunden | |
|-------------|-------------------|----------|-------|
| | $C_{22}H_{42}O_3$ | I | II |
| C | 74·58 | 74·56 | 74·55 |
| H | 11·86 | 11·98 | 12·07 |

Wie aus der obigen Zusammenstellung ersichtlich ist, stimmen die gefundenen Zahlen sehr gut mit jenen der Phellonsäure überein, weshalb diese Säure als eine Isomere jener betrachtet werden muß; ich nenne sie Isophellonsäure.

Diese Isomerisierung konnte unmöglich erst durch die Behandlung des Esters mit alkoholischem Kali eingetreten sein, denn der bereits von Kügler dargestellte Phellonsäureäthylester liefert bei der Verseifung Phellonsäure. Sie war daher bereits durch die Einwirkung von Zink und alkoholischer Salzsäure veranlaßt worden, so daß der hierbei entstandene Ester jener der Isophellonsäure sein mußte, was mit seinem niedrigeren Schmelzpunkt (der Phellonsäureester schmilzt erst bei 66°) in Einklang steht.

Zum Beweis dessen wurde die Isophellonsäure durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure in den Ester zurückverwandelt. Er war, wie der Schmelzpunkt 53° erkennen ließ, identisch mit jenem, welchem die Säure ihr Entstehen verdankte. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

- I. 0·2292 g der Substanz gaben 0·6317 g Kohlensäure und 0·2495 g Wasser, entsprechend 75·16% Kohlenstoff und 12·09% Wasserstoff.
 II. 0·1865 g Substanz gaben 0·5150 g Kohlensäure und 0·2035 g Wasser, entsprechend 75·30% Kohlenstoff und 12·12% Wasserstoff.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_{29}H_{41}O_3C_9H_5$ | Gefunden | |
|-------------|--|----------|-------|
| | | I | II |
| C | 75·39 | 75·16 | 75·30 |
| H | 12·04 | 12·09 | 12·12 |

Obgleich im Hinblick auf das Ergebnis der Analyse kein Grund vorlag, die Korrektheit der Esterformel zu bezweifeln, so hielt ich doch der Vollständigkeit halber eine Bestimmung des Äthoxylgehaltes für geboten.

Derselbe wurde nach der Zeisel'schen Methode in dem vereinfachten Stritar'schen Apparate ermittelt, gab aber merkwürdigerweise viel zu geringe Zahlen. Während die theoretische Menge Äthoxyl 11·78% beträgt, fand ich bloß 8·58% und bei einer zweiten Bestimmung, welche ich durch Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid zur Jodwasserstoffsäure zu verbessern hoffte, noch weniger. Ich erwähne diese für die vorliegende Arbeit ziemlich belanglose Tatsache, weil sie einen neuen Beleg dafür bildet, daß diese schöne Methode, welche bei dem derzeitigen Grad ihrer Vollkommenheit in den allermeisten Fällen haarscharfe Bestimmungen ermöglicht, doch unter Umständen versagen kann.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, hatte Jodwasserstoffsäure bei Siedetemperatur nicht in der erwarteten Weise reagiert. Ich versuchte daher eine Behandlung im zugeschmolzenen Glasrohre bei 220°, wobei ich höchst konzentrierte Säure (spezifisches Gewicht 1·9) 10 Stunden lang einwirken ließ. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich nur ein mäßiger Druck. Das von Jodausscheidung fast schwarz gefärbte Reaktionsprodukt wurde wie zuvor mit schwefliger Säure entfärbt und aus Benzol umkrystallisiert. Es war wider Erwarten gleichfalls jodhaltig und identisch mit dem früher erhaltenen. Ein Versuch, es in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur zu reduzieren, scheiterte an der geringen Löslichkeit des Natronsalzes bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, infolge welcher es in kurzer Zeit ausgesalzen wurde, trotzdem ich für enorme Verdünnung der Lösung Sorge trug; ein Gleiches erfolgte beim Eintragen von metallischem Natrium

in die alkoholische Lösung der Säure. Da auch durch Einleiten von Salzsäuregas in eine wasserhaltige ätherische Lösung der Substanz und Einlegen von metallischem Zink das Jod nur spurenweise abzuspalten war, mußten die Versuche in dieser Richtung eingestellt werden.

Um die Frage zu entscheiden, ob neben dem Jodprodukt nicht doch partiell eine Fettsäure entstanden war, wurde eine zweite Partie Phellonsäure unter denselben Umständen jodiert, das entstandene Produkt nach erfolgter Reinigung in Kalilauge gelöst und diese Lösung in einem mit einem Uhrglas bedeckten Kolben 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die von dem ausgeschiedenen Kalisalz der Phellonsäure getrennte Flüssigkeit gab beim Ansäuern mit Salzsäure keine Spur einer Trübung, womit die Abwesenheit jeder anderen höheren Fettsäure bewiesen war.

Da Jodwasserstoffsäure für sich allein auch bei 220° den Sauerstoff des Hydroxyls der Phellonsäure nicht zu entziehen vermochte, wurde ein dritter Versuch derselben Art unter Zusatz von Phosphor vorgenommen. Der überaus starke Druck beim Öffnen des Rohres ließ erkennen, daß diesmal die Reaktion einen anderen Verlauf genommen hatte. Tatsächlich erwies sich das mit schwefliger Säure entfärbte Reaktionsprodukt als nahezu frei von Jod. Chloroform entzog ihm eine geringe Menge einer weichen, wachsartigen Substanz, in welcher Jod nachgewiesen werden konnte, während die jodfreie Hauptmasse hierin sowie in den meisten übrigen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Benzol etc.) nahezu vollkommen unlöslich und unverseifbar war. Durch kochenden Eisessig gelang es, sie in Lösung zu bringen. Beim Erkalten schieden sich körnige Massen ab, die auch unter dem Mikroskop nicht mit Bestimmtheit als Krystalle erkannt werden konnten und stark phosphorhaltig waren. Sie schmolzen gegen 200° zu einer pechschwarzen zähen Flüssigkeit, nachdem sie sich schon vorher allmählich gebräunt hatten. Da ein Körper von solchen Eigenschaften kaum analysenrein zu erhalten ist und da auch die Kenntnis seiner Zusammensetzung schwerlich einen Einblick in die Konstitution der Phellonsäure ermöglicht hätte, so lag keine Veranlassung vor, mich weiter mit ihm zu beschäftigen.

Versuche in anderer Richtung anzustellen, verhinderte mich der Mangel an Material, wodurch meine Arbeit einen unfreiwilligen Abschluß fand.

Zum Schlusse kann ich nicht unterlassen, auf einen groben Irrtum hinzuweisen, der sich in die eingangs erwähnte Arbeit Gilson's eingeschlichen hat und dem qualitativen Nachweis der Phellonsäure gilt. Nach seinen Angaben soll die mit verdünnter alkoholischer Jodlösung befeuchtete Substanz beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure eine rotviolette Färbung erzeugen. Die Tatsache ist richtig, kann aber nicht zur Erkennung der Phellonsäure verwertet werden, sondern eher zum Nachweis des Jods (wenn es eines solchen noch bedürfte), denn dieses ist es, das sich bei Gegenwart von Alkohol in Schwefelsäure mit violetter Farbe löst.

Ebenso inkorrekt ist die Behauptung, daß die violette Färbung, welche Kork beim Befeuchten mit wässriger Kalilauge annimmt, auf die Gegenwart von Phellonsäure zurückzuführen ist. Wer jemals diesen Körper in der Hand gehabt hat, weiß, daß er in reinem Zustande durch Alkalilauge nicht im mindesten gefärbt wird; es kann daher diese Reaktion der Korksubstanz nur durch andere darin enthaltene Stoffe hervorgerufen werden.

Zusammenfassung der festgestellten Tatsachen; nächstliegende Schlußfolgerungen.

1. Die Phellonsäure ist eine gesättigte einbasische Säure, deren Analyse zu der Kügler'schen Formel $C_{22}H_{42}O_3$ führt.

2. Sie besitzt vermöge der Anwesenheit eines außerhalb der Carboxylgruppe¹ stehenden Hydroxyls neben dem Charakter einer Säure auch den eines einatomigen Alkohols, denn sie bildet mit Essigsäureanhydrid die leicht verseifbare Monacetylphellonsäure, mit Jodwasserstoffsäure eine jodhaltige Säure,

¹ Für die Annahme, daß der Säurecharakter der Verbindung auf dem Vorhandensein eines Formylrestes =CHOH beruhen könne, liegt im Verhalten der Säure absolut kein Anhaltspunkt vor.

deren Jodgehalt dem der Formel $C_{22}H_{41}JO_2$ entsprechenden nahe kommt.

3. Durch Schmelzen der Phellonsäure mit Kali entsteht in 90prozentiger Ausbeute die zweibasische Phellogensäure, anscheinend $C_{21}H_{40}O_4$, durch Erwärmen mit Salpeter-Essigsäure die ihr isomere Isophellogensäure.

4. Isophellogensäure läßt sich selbst durch schmelzendes Kali nicht in Phellogensäure überführen. Beide Säuren sind daher nicht stereochemisch isomer, sondern strukturisomer.

5. Jodphellansäure $C_{23}H_{41}JO_2$ liefert beim Kochen mit Kalilauge das Salz der Phellonsäure, beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Zink und Salzsäure den Äthylester der Isophellonsäure, einer Isomeren der Phellonsäure. Die Isophellonsäure konnte aus ihrem Ester dargestellt und mit Phellonsäure verglichen werden; eine andere genetische Beziehung zwischen den beiden Säuren als die hier angegebene war nicht aufzufinden.

6. Die violette Jodreaktion der Phellonsäure, wie sie Gilson angibt, existiert nicht. Ebenso wenig ist die violette Färbung von Kork durch Kalilauge auf die Phellonsäure zurückzuführen.

Entferntere Schlußfolgerungen auf die Konstitution der Phellonsäure.

Angesichts der sub 1 gegebenen Charakteristik steht man vor der Wahl, die Phellonsäure entweder als eine gesättigte aliphatische Oxysäure $C_{22}H_{44}O_3$ zu betrachten, oder sie unter Festhaltung der durch meine und Kügler's übereinstimmende Analysen gestützten Formel $C_{22}H_{42}O_3$ in die gesättigten zyklischen Verbindungen einzureihen.

Wenn ich im nachstehenden diese letztere Auffassung als die wahrscheinlichere verteidige, so folge ich damit einer Anregung des Herrn Prof. Zeisel, der mir bei der Durchführung dieser Arbeit mit seiner reichen Erfahrung zur Seite stand. Ich erfülle daher nur eine Pflicht der Dankbarkeit, indem ich an dieser Stelle seiner Unterstützung loyal gedenke.

Wie aus der folgenden Gegenüberstellung zu ersehen ist, entfernen sich die erhaltenen analytischen Werte allerdings

nicht so sehr von den der Formel $C_{22}H_{44}O_3$ entsprechenden, daß sie aus diesem Grunde mit voller Sicherheit auszuschließen wäre.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für | |
|-------------|----------|------------|-------------------|-------------------|
| | Kügler | v. Schmidt | $C_{22}H_{42}O_3$ | $C_{22}H_{44}O_3$ |
| C | 74·42 | 74·47 | 74·58 | 74·16 |
| H | 12·01 | 12·01 | 11·86 | 12·36 |

Doch spricht neben der Größe besonders das Vorzeichen der Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten eher für die wasserstoffärmere Formel.

Abweichung der gefundenen Werte von den berechneten:

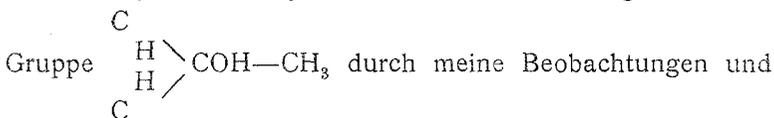
| | Für $C_{22}H_{42}O_3$ | Für $C_{22}H_{44}O_3$ |
|-------------|-----------------------|-----------------------|
| C | —0·07 | +0·29 |
| H | +0·15 | +0·26 |

Ein weiteres Argument für den zyklischen Bau des Phellonsäuremoleküls kann in der Tatsache erblickt werden, daß durch zwei verschiedene Oxydationsmittel — einerseits Kali und Sauerstoff, andererseits Salpetersäure — zwei strukturisomere zweibasische Säuren $C_{21}H_{40}O_4$ entstehen.

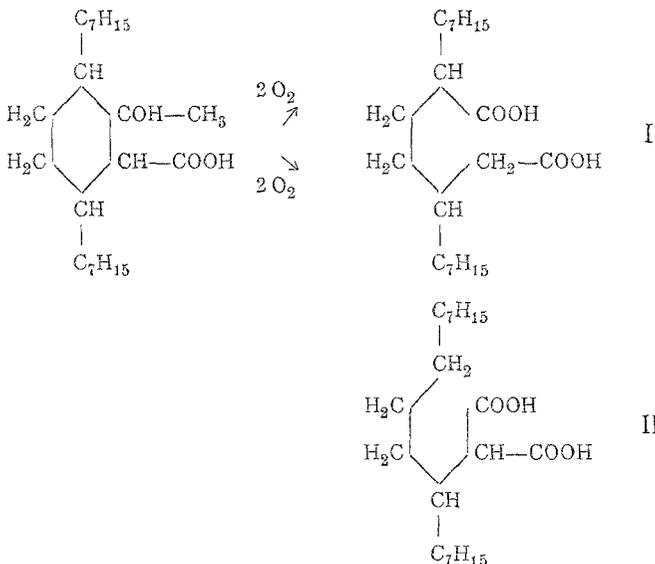
Aus der Zusammensetzung und dem Charakter der Phellogen- und Isophellogensäure ergibt sich zunächst, daß in beiden Fällen die Oxydation unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms an jener Stelle des Moleküls vor sich gehen muß, an welcher sich das alkoholische Hydroxyl befindet. Nimmt man nun an, daß das mit dem Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom ein Glied eines an sich oder vermöge an ihm hängender Seitenketten nicht symmetrisch gebauten Kohlenstoffringes sei, so erscheint die Bildung der genannten Strukturisomeren möglich, wenn man die weitere, gewiß zulässige Annahme macht, daß der Ring bei beiden Oxydationen an verschiedenen Seiten des ursprünglich hydroxyltragenden Kohlenstoffatoms aufgespalten wird. Diese Vorstellung schließt in sich, daß das alkoholische Hydroxyl tertiär gebunden ist.

Das Gesagte läßt sich durch nachstehende Formelbilder veranschaulichen, an welchen alles, was in den obigen Annahmen nicht enthalten ist, wie Zahl der Ringglieder, Art und Stellung der Seitenketten usw., willkürlich angenommen wurde.

Hingegen glaube ich außer dem durch die Formeln zum Ausdruck gebrachten zyklischen Bau auch die Gegenwart der



die vorausgehende Erörterung sehr wahrscheinlich gemacht zu haben.



Eine nach I konstituierte Säure sollte bei höherer Temperatur beständig und auch nicht zur Anhydridbildung geneigt sein, die andere müßte als substituierte Malonsäure unter diesen Umständen leicht Kohlensäure verlieren. Da nun die Isophellogensäure beim Erhitzen auf 180° tatsächlich mehr an Gewicht verlor, als der Bildung eines Anhydrides entsprochen hätte, so bin ich versucht, darin einen weiteren Beleg für die Wahrscheinlichkeit der angeführten Formelbilder zu erblicken.

Doch möchte ich vorläufig auf diesen Umstand kein besonderes Gewicht legen, da mir — ohne daß ich jetzt in der Lage wäre, dies nachzutragen — der Nachweis und die Quantitätsbestimmung der mutmaßlich abgespaltenen Kohlensäure fehlt, sowie die Beobachtung des Verhaltens der Phellogensäure unter analogen Bedingungen.

Es wäre nahegelegen, weitere Anhaltspunkte für die Ermittlung der Konstitution der Phellonsäure durch ihre und ihrer Abkömmlinge optische Untersuchung zu gewinnen. Leider standen dem teils die ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse dieser Substanzen, teils die geringen Mengen, die mir schließlich davon übrig blieben, im Wege.
