

Über das Elaterin

(I. Mitteilung)

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

Von dem Elaterin, das zuerst 1831 von Hennell und Morriès aus den Früchten von *Ecballium elaterium* dargestellt wurde, war bis vor kurzem in chemischer Hinsicht wenig mehr als seine prozentische Zusammensetzung bekannt, auf Grund welcher ihm Zwenger die Formel $C_{20}H_{28}O_5$ beilegte.

Ich habe deshalb vor ungefähr drei Vierteljahren das Studium dieses Körpers mit der Absicht, seine Konstitution zu ergründen, aufgenommen.

Nun erschien vor kurzem im »Bulletin de la société chimique de Paris« eine Notiz von M. A. Berg,¹ worin dieser mitteilt, daß er sich gleichfalls mit dieser Verbindung beschäftigt. Berg teilt einige Analysen des Elaterins und eine Molekulargewichtsbestimmung mit, auf Grund deren er die Formel $C_{28}H_{38}O_7$ vorschlägt. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhielt Berg ein Diacetylprodukt, von dem er nur das Molekulargewicht angibt; Analyse sowie Beschreibung

¹ Meine nachstehend mitgeteilten Untersuchungen waren bereits abgeschlossen, als ich durch das chemische Zentralblatt vom 15. August 1906 von Berg's Arbeit Kenntnis erhielt. Leider war es mir durch die akademischen Ferien, in denen weder die »Berichte« noch die »Monatshefte« erscheinen, unmöglich, früher zu publizieren. Daß ich nicht überhaupt schon früher veröffentlichte, hat seinen Grund darin, daß ich die Untersuchung des Oxydationsproduktes vorerst noch abschließen wollte. Die Arbeit von H. Thoms, die am 29. September d. J. in der Zeitschrift des Allg. österr. Apothekervereines erschien, konnte hier nicht mehr berücksichtigt werden, da ich erst unmittelbar vor der Akademiesitzung durch Herrn Hofrat E. Ludwig hievon Kenntnis erhielt. Diesbezüglich sei auf meine kurze Notiz in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft, Heft 14, verwiesen.

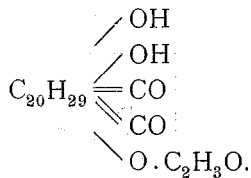
der Eigenschaften fehlen. Schließlich gibt Berg noch an, daß er bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Essigsäure und einen amorphen, Elateridin genannten Körper, durch energische Einwirkung von Kalilauge aber eine amorphe Säure, die Elaterinsäure, erhielt. Außer der Analyse eines Cadmiumsalzes dieser Säure macht Berg weder über die Zusammensetzung noch über die physikalischen Eigenschaften von Elateridin und Elaterinsäure irgend welche Angaben.

Was nun zunächst die Formel des Elaterins anbelangt, so kann ich auf Grund meiner Untersuchungen, die viel umfangreicher und eingehender sind als jene Berg's, mich nicht für die Formel $C_{28}H_{38}O_7$ aussprechen, sondern glaube, daß die richtige Formel $C_{24}H_{34}O_6$ oder $C_{24}H_{32}O_6$ ist, von denen die erstere größere Wahrscheinlichkeit besitzt. Obgleich schon die Molekulargewichtsbestimmungen, die ich in Eisessiglösung vornahm, Zahlen lieferten, die besser für die kleinere Formel stimmen, möchte ich doch diesen Bestimmungen bei einem so kompliziert zusammengesetzten und hochmolekularen Körper nicht die Entscheidung treffen lassen, wenn nicht auch andere Umstände damit im Einklang wären. Vor allem sprechen die Zusammensetzung des von mir dargestellten Dihydrazons und des Bromsubstitutionsproduktes für die kleinere Formel, es sind aber auch die Resultate meiner Untersuchungen überhaupt besser damit in Übereinstimmung zu bringen. Um einen besseren Überblick zu ermöglichen, habe ich sowohl Berg's als auch meine Analysen in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Nachdem ich, wie ich glaube, mit ziemlicher Sicherheit die Molekularformel des Elaterins ermittelt hatte, ging ich daran, seine chemische Natur näher zu untersuchen und vor allem anderen die Funktion der in ihm enthaltenen Sauerstoffatome zu ergründen. Aus dem Zerfall des Elaterins in Essigsäure und Elateridin $C_{22}H_{32}O_5$ unter dem Einfluß von verdünnter Schwefelsäure (in alkalischer Lösung) oder alkoholischer Kalilauge ergibt sich, daß das Elaterin der Monoessigsäureester des Elateridins ist. Durch die Einführung zweier Acetylgruppen mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat konnte ferner die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen,

	Gefunden von		Berechnet unter Zugrundelegung der Formel		
	Berg	Hemmelmayr	$C_{28}H_{38}O_7$	$C_{24}H_{34}O_6$	$C_{21}H_{32}O_5$
Zusammensetzung des Elaterins	C = 68.72 H = 8.02	C = 68.70 H = 8.08	C = 69.13 H = 7.81	68.85 8.13	69.23 7.69
Molekulargewicht des Elaterins	468	398	486	418	416
Zusammensetzung des Diacetylaterins	—	C = 67.17 H = 7.53	C = 67.37 H = 7.37	66.93 7.57	67.20 7.20
Molekulargewicht des Diacetylaterins	537	—	570	502	500
Zusammensetzung des Elateridins	—	C = 69.98 H = 8.44	C = 70.27 H = 8.11	70.21 8.02	70.59 8.51
Zusammensetzung des Dihydrazon des Elaterins	—	C = 72.40 H = 7.61 N = 9.58	C = 72.07 H = 7.50 N = 8.40	72.48 7.39 9.39	72.72 7.07 9.43
Zusammensetzung des Monobromlaterins	—	C = 57.29 H = 6.73 Br = 16.01	C = 59.47 H = 6.55 Br = 14.16	57.94 6.64 16.09	58.18 6.26 16.16

durch die Darstellung eines Dihydrazons die von zwei Carbonylgruppen im Elaterinmolekül festgestellt werden, so daß sich seine Formel derzeit wie folgt auflösen läßt:



Da das Elateridin um eine Hydroxylgruppe mehr enthalten muß als das Elaterin, so müßte bei der Acetylierung des ersteren ein Triacetylprodukt entstehen, das mit dem Diacetyl-elaterin identisch ist. Dies ist aber nicht der Fall, sondern es bildet sich lediglich ein Monoacetylderivat, das aber ganz andere Eigenschaften zeigt als das Elaterin. Es wäre nun am naheliegendsten gewesen, anzunehmen, daß das Elateridin kein einfaches Verseifungsprodukt des Elaterins sei, sondern daß weitergehende Spaltungen stattgefunden haben. Dagegen spricht aber vor allem die gute Übereinstimmung der Analysenergebnisse beim Elateridin mit den von der Theorie geforderten Werten. Am wahrscheinlichsten erscheint mir, daß irgend welche Umlagerungen im Molekül stattgefunden haben, die die vollständige Acetylierung unter den gegebenen Versuchsbedingungen unmöglich machen. Daß mit der Verseifung noch irgend welche Änderungen in der Molekularstruktur stattfinden, ist schon aus dem Grunde wahrscheinlich, weil das Elateridin so ganz andere physikalische Eigenschaften, besonders in Bezug auf Krystallisationsfähigkeit aufweist als das Elaterin.

Jedenfalls wäre es verfrüht, näher auf diesen Gegenstand einzugehen, und muß vorerst das Resultat der weiteren Untersuchung abgewartet werden. Diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange und dürften demnächst zum Abschlusse gebracht werden. Um zu versuchen, ob das Elaterin die Carbonylgruppen in Form von Aldehyd- oder Ketongruppen enthält, habe ich auch die Oxydation der Verbindung versucht. Schon bei der Spaltung mit Kalilauge hatte ich eine Säure erhalten, die auch von Berg dargestellte Elaterinsäure. Am naheliegendsten ist es, die Entstehung dieser Verbindung in

der Weise zu erklären, daß durch Verseifung des Elaterins Essigsäure und Elateridin entsteht und letzteres gleichzeitig zur Elaterinsäure weiter oxydiert wird. Die Analysen der Elaterinsäure stehen mit dieser Auffassung in ziemlich guter Übereinstimmung, so daß die Annahme nicht allzu gewagt erscheint, daß eine Carbonylgruppe einer Aldehydgruppe angehört.

Ob gerade die Oxydation sich in so einfacher Weise vollzieht, daß bloß die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe wird, ohne daß weitergehende Veränderungen im Molekül stattfinden, kann vorläufig nicht entschieden werden. Die amorphe Natur der Säure und die damit in Zusammenhang stehende Schwierigkeit ihrer Reindarstellung einerseits, die Möglichkeit von Kondensationen zwischen den Carbonylgruppen unter dem Einfluß des Alkalis andererseits mahnen jedenfalls zur Vorsicht. Um einen Anhaltspunkt für die Basizität der Säure zu gewinnen, wurde ihr Methylester hergestellt, der darauf hinweist, daß die Säure einbasisch ist. Mit Phenylhydrazin läßt sich eine Verbindung herstellen, die einen Hydrazinrest enthält, doch macht die leichte Spaltung durch Alkalien es unwahrscheinlich, daß ein Hydrazon vorliegt. Immerhin spricht auch diese Verbindung für die Gültigkeit der Formel $C_{22}H_{32}O_6$ für die Elaterinsäure.

Die Oxydation des Elaterins mittels Chromsäure in eissigsaurer Lösung lieferte ebenfalls ein amorphes Oxydationsprodukt. Merkwürdig ist, daß diese Verbindung sich ursprünglich in Sodalösung nur sehr wenig löst, nach dem Lösen in Kalilauge und Wiederausfällen mit Salzsäure jedoch darin sehr leicht löslich ist, ohne daß sich die Zusammensetzung, wie die Analysen zeigten, dabei merklich geändert hätte.

Die nähere Untersuchung dieses Oxydationsproduktes, die ich mir vorbehalte, wird hoffentlich auch hierüber Aufschluß geben.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß bei der Einwirkung von Brom, die zum Zwecke der Ermittlung des Molekulargewichtes studiert wurde, ein Substitutionsprodukt, das Monobromelaterin, erhalten wurde.

Experimenteller Teil.

Um das Elaterin in reinem Zustande zu gewinnen, wurde das Merck'sche Präparat am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung mit Alkohol gekocht und hierauf sofort die Hälfte des Alkohols wieder abdestilliert. Es fallen dann beim Erkalten verhältnismäßig große körnige Kristalle aus, die ihren Schmelzpunkt bei nochmaligem Umkristallisieren nicht mehr ändern. Erkaltenlassen der nicht durch Abdampfen des Alkohols konzentrierten Lösung liefert nur sehr wenige, am Glase fest haftende Kristalle.

Eisessig, in dem Elaterin weitaus leichter löslich ist als in Alkohol, kann ebenfalls zum Umkristallisieren benützt werden. Es genügt dann allmählicher Zusatz von heißem Wasser, um die Hauptmenge des Elaterins zur Ausscheidung zu bringen; man erhält es auf diesem Wege in Form von dicken, meist zu Krusten vereinigten Prismen.

Trotzdem der Schmelzpunkt des aus Eisessig erhaltenen Produktes mit dem aus Alkohol kristallisierten übereinstimmte, scheint letzteres doch das reinere zu sein, da es bei der Analyse etwas höhere Werte für Kohlenstoff lieferte. Im allgemeinen ist das Merck'sche Präparat schon als ziemlich rein zu bezeichnen, denn die letzte, durch Wasser aus der Eisessiglösung erhaltene Fraktion gab noch immer ziemlich befriedigende Analysenresultate; der Schmelzpunkt lag allerdings schon um einige Grade tiefer (216 bis 220°). Das reine Elaterin schmilzt bei 225°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

- I. (Aus Alkohol kristallisiert.) 0·2131 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1557 g H₂O und 0·5386 g CO₂.
 II. (Aus Eisessig kristallisiert.) 0·2377 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1710 g H₂O und 0·5983 g CO₂.
 III. (Letzte Fraktion aus Eisessig.) 0·2108 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1548 g H₂O und 0·5298 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	C ₂₄ H ₃₄ O ₆	C ₂₄ H ₃₂ O ₆
H	8·12	7·99	8·15	8·13	7·69
C	68·93	68·64	68·55	68·85	69·23

Das Elaterin enthält kein Methoxyl.

Molekulargewicht des Elaterins.

Da die Löslichkeit des Elaterins in Alkohol auch in der Siedehitze für eine Molekulargewichtsbestimmung zu gering ist, wurde Eisessig als Lösungsmittel gewählt. Die Bestimmung geschah nach der Siedemethode im Beckmann'schen Apparate.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Konzentration	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Molekulargewicht, berechnet für $C_{24}H_{34}O_8$
1	23·93	0·3592	1·501	0·097	391	} 418
2	23·93	0·5637	2·355	0·147	405	

Monobromelaterin.

3 g Elaterin wurden in Eisessig gelöst und die kalte Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig so lange versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nun wurde noch einige Zeit stehen gelassen und sodann in viel Wasser gegossen. Die dadurch erzeugte flockige, gelbliche Ausscheidung wurde abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und dann getrocknet; sie erschien nach dem Trocknen fast weiß und ließ unter dem Mikroskope keine Kristallstruktur erkennen. Zur weiteren Reinigung wurde in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit Wasser gefällt; dies Verfahren wurde mehrmals wiederholt. Man gelangt auf diesem Wege zu einem schwefelgelben amorphen Pulver, das bei 108° zusammensintert, bei 112° schmilzt und sich bei 118° unter Aufschäumen und Dunkelwerden zersetzt. In Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, in Petroläther schwer, in Wasser unlöslich; eine Mischung von Benzol und Petroläther eignet sich besonders gut zur Reinigung der Substanz.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2129 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1290 g H_2O und 0·4473 g CO_2 .
- II. 0·2692 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1013 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{33}BrO_6$
	I.	II.	
C	57·29	—	57·94
H	6·73	—	6·64
Br.....	—	16·01	16·09

Es war demnach ein Monobromsubstitutionsprodukt des Elaterins entstanden. Die Zusammensetzung der Verbindung ist gleichzeitig ein Beweis für die Richtigkeit der zu Grunde gelegten Formel des Elaterins $C_{24}H_{34}O_6$.

Diacetylaterin.

3 g Elaterin wurden mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei Gelbfärbung eintrat.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser übergossen, mehrere Stunden stehen gelassen, hierauf noch innig mit Wasser verrieben und schließlich abgesaugt. Das Rohprodukt ist eine schwefelgelbe Masse, die in Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Eisessig und Benzol schon in der Kälte leicht löslich ist; in Wasser ist es unlöslich. Alle Bemühungen, das Acetylprodukt kristallisiert zu erhalten, waren vergeblich, so daß es schließlich durch Lösen in Eisessig und Fällung durch Wasser gereinigt wurde. Man erhält es auf diesem Wege als gelbliche flockige Ausscheidung (I), die in trockenem Zustande bei 124° schmilzt.

Um halbwegs Gewähr für die Reinheit des Präparates zu haben, wurde ein Teil in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung mit Wasser gefällt, dies Verfahren nochmals wiederholt und das so gewonnene Produkt (II) mit dem früher erhaltenen (I) verglichen. Es zeigte sowohl im Schmelzpunkt als auch, wie die nachstehenden Analysen dartun, in der Zusammensetzung völlige Übereinstimmung.

- I. 0·1673 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben
0·1129 g H_2O und 0·4118 g CO_2 .
- II. 0·1829 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben
0·1248 g H_2O und 0·4508 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.	$C_{26}H_{34}O_7$	$C_{28}H_{36}O_8$	$C_{28}H_{38}O_8$
H	7·49	7·58	7·42	7·20	7·57
C	67·13	67·22	68·12	67·20	66·93

Es waren demnach zwei Acetylgruppen in das Molekül des Elaterins eingetreten.

Dihydrazon des Elaterins.

1 g Elaterin wurde in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure und Phenylhydrazin versetzt und hierauf zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die rote Flüssigkeit bleibt beim Erkalten klar, liefert aber beim Ein gießen in kaltes Wasser eine orange gefärbte Ausscheidung. Diese wurde abfiltriert, mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen stellt das Hydrazon eine gelbe, amorphe Masse dar, die sich in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht mit roter Farbe löst. Zur weiteren Reinigung wurde das Hydrazon mehrere Male aus alkoholischer Lösung durch Wasser ausgeschieden.

Die Verbindung zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 158° beginnt sie zu sintern, erweicht dann allmählich immer mehr, bis bei 170° Gasentwicklung eintritt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

- I. 0·2291 g im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz gaben 0·1570 g H₂O und 0·6082 g CO₂.
- II. 0·2660 g getrocknete Substanz gaben 22·4 cm³ feuchten Stickstoff bei 18° und 723 mm.
- III. (Neue Darstellung.) 0·2335 g getrocknete Substanz gaben 20·6 cm³ feuchten Stickstoff bei 19° und 737 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{36}H_{46}O_4N_4$	$C_{36}H_{44}O_4N_4$
C	72·40	—	—	72·24	72·48
H	7·61	—	—	7·69	7·39
N	—	9·36	9·80	9·37	9·39

Wird das Hydrazon mit Kalilauge gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit rosenrot, ohne daß sich jedoch das Hydrazon auffallend verändert.

Kochen mit verdünnter Salzsäure verändert nicht, konzentrierte führt teilweise Verharzung herbei und die Flüssigkeit färbt sich braunrot; wird die braune Lösung abfiltriert und dann mit Wasser verdünnt, so fallen gelbe Flocken aus, die vermutlich aus unverändertem Hydrazon bestehen.

Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf das Elaterin.

6 g Elaterin wurden mit 50 cm^3 Alkohol und 10 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (1 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure auf 10 cm^3 Wasser) zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Elaterin geht dabei allmählich in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich rötlich. Da beim Erkalten keine Ausscheidung eintrat, wurde in viel kaltes Wasser gegossen, wobei eine weiße, flockige, amorphe Masse ausfiel. Diese wurde abfiltriert und Rückstand (*R*) und Filtrat (*F*) getrennt untersucht.

Das Filtrat (*F*), das schwach nach Essigäther roch, wurde zunächst durch Baryumcarbonat neutralisiert, dann filtriert und die klare Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand lieferte nach dem Digerieren mit Wasser und neuerlichem Filtrieren eine Lösung, die mit Sicherheit die Anwesenheit eines Acetates erkennen ließ; es war sonach aus dem Elaterin Essigsäure abgespalten worden.

Der Rückstand (*R*) wurde zur Reinigung in Alkohol, worin er sehr leicht löslich ist, gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und die ausfallenden weißen Flocken abfiltriert und getrocknet. Man erhält so eine blendend weiße amorphe Masse, die beim Reiben stark elektrisch wird und sich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisesig schon in der Kälte spielend leicht löst. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt die Substanz einen Geruch nach brennendem Harz.

Von Kalilauge wird die Verbindung nur sehr schwer gelöst. Der Schmelzpunkt ist unscharf; bei 130° tritt Sintern, zwischen 140° bis 150° das eigentliche Schmelzen ein.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

- I. 0·2273 g im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz gaben 0·1722 g H₂O und 0·5856 g CO₂.
 II. (Neue Darstellung.) 0·2008 g getrocknete Substanz gaben 0·1530 g H₂O und 0·5132 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	C ₂₂ H ₃₀ O ₅	C ₂₂ H ₃₂ O ₅
H	8·42	8·46	8·02	8·51
C	70·26	69·70	70·59	70·21

Die Zusammensetzung der Verbindung unterscheidet sich demnach von der des Elaterins durch den Mindergehalt einer Acetylgruppe; daß sie aller Voraussicht nach mit dem Körper, den Berg aus Elaterin durch alkoholische Kalilauge erhielt (von dem er aber keine Analyse mitteilt) identisch ist, soll ihr auch der Name Elateridin beigelegt werden.

Besonders bemerkt sei, daß wässrige Schwefelsäure selbst bei längerem Kochen keine nennenswerte Lösung herbeiführt.

Acetylateridin.

2½ g Elateridin wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen und damit unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen. Die hiedurch erzeugte feste Ausscheidung wurde in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung in viel Wasser, das etwas mit Salzsäure angesäuert war, gegossen und dies Verfahren einige Male wiederholt.

Man erhält so eine gelbliche Fällung, die in getrocknetem Zustande eine gelbe amorphe Masse bildet, die in Alkohol und Äther sehr leicht, in Wasser unlöslich ist. Kalilauge löst die Verbindung in der Kälte nicht. Beim Erhitzen in der Kapillare tritt bei 130° Sintern und zwischen 140° und 150° allmähliches Zerfließen ein; betont sei, daß hiebei die Schnelligkeit des Erhitzens von Einfluß ist — obige Zahlen gelten für rasches Erwärmen.

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

- I. 0·1992 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1390 g H₂O und 0·5026 g CO₂.
- II. (Andere Fraktion.) 0·1142 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·0802 g H₂O und 0·2877 g CO₂.
- III. (Neue Darstellung.) 0·2193 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1529 g H₂O und 0·5504 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	Monoacetylateridin	Triacetylateridin
H	7·76	7·80	7·75	8·13	7·57
C	68·81	68·77	68·45	68·85	66·93

Es war demnach nur eine Acetylgruppe in das Molekül des Elateridins eingetreten. Da bei der Verseifung des Elaterins eine Hydroxylgruppe neu entstehen muß, Elaterin selbst aber eine Diacetylverbindung liefert, so wäre eigentlich ein Triacetylderivat zu erwarten gewesen und obiger Acetylierungsversuch ursprünglich auch nur als Kontrollversuch gedacht.

Daß die Bildung des Monoacetylateridins keinem Zufalle zuzuschreiben ist, geht daraus hervor, daß bei zwei verschiedenen Darstellungen mit Elateridin verschiedener Herkunft beide Male dieselbe Verbindung erhalten wurde. Es sei übrigens noch ausdrücklich betont, daß jedesmal mit einem großen Überschuße an Essigsäureanhydrid gearbeitet wurde.

Es ist auch nicht gelungen, durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zum Essigsäureanhydrid bessere Resultate zu erzielen, denn die Schwefelsäure scheint tiefer gehende Veränderungen zu bewirken; schon wenige Tropfen riefen eine intensive Dunkelfärbung hervor und Wasser schied dann aus der Reaktionsmasse eine dunkel gefärbte Masse aus.

Einwirkung von Kalilauge auf das Elaterin.

3½ g Elaterin wurden mit 100 cm³ Kalilauge (12 g KOH in 100 cm³ H₂O gelöst) eine halbe Stunde gekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch gelbe Flocken (F) zur Ausscheidung

kamen, die abfiltriert wurden. Aus dem Filtrat konnte durch Ausschütteln mit Äther noch eine geringe Menge Substanz erhalten werden, die in ihren Eigenschaften mit (*F*) übereinstimmte, also vermutlich dieselbe Verbindung war; zu seiner genauen Identifizierung reichte die geringe Menge um so weniger aus, als sie ebenso wie (*F*) amorph war. Die Ausscheidung (*F*) stellte nach dem Trocknen ein bräunlichgelbes amorphes Pulver dar, das sich in Sodalösung leicht unter Kohlendioxidentwicklung mit gelber Farbe löst. Zur Reinigung wurde in Natriumcarbonat gelöst, hierauf mit Salzsäure angesäuert und die ausfallenden Flocken abfiltriert; das Filtrat wurde mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand (*A*) und die durch Salzsäure gefällte Säure (*B*) zeigten äußerlich, in Bezug auf Löslichkeit und Verhalten beim Erhitzen, völlige Übereinstimmung. Beide Substanzen waren in Alkohol, Äther, Eisessig leicht, in Benzol und Wasser nur schwer löslich; auf heißem Wasser schmilzt die Verbindung zu einer harzigen Masse. Beim Erhitzen in der Kapillare tritt das Schmelzen allmählich zwischen 70° bis 80° ein.

Die Analysen führten zu folgenden Werten:

- I. (Substanz *B*) 0·2586 *g* lufttrockene Substanz gaben im Vakuum über Schwefelsäure 0·0176 *g* H₂O ab.
- II. (Substanz *B*) 0·2410 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1791 *g* H₂O und 0·5946 *g* CO₂.
- III. (Substanz *A*) 0·1999 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1493 *g* H₂O und 0·4994 *g* CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	C ₂₂ H ₃₂ O ₆ +1½H ₂ O	C ₂₂ H ₃₂ O ₆
C	—	67·29	68·14	—	67·35
H	—	8·25	8·29	—	8·16
H ₂ O	6·80	—	—	6·44	—

Die Säure, der vorläufig der Name Elaterinsäure beigelegt werden soll, unterscheidet sich, wie ersichtlich, vom Elateridin bloß durch den Mehrgehalt an einem Sauerstoffatom. Ob sie mit der Elaterinsäure Berg's identisch ist, bleibt vorläufig unentschieden, da Berg weder seine Arbeitsmethode genauer mitteilt noch Analysenresultate angibt.

Methylester der Elaterinsäure.

1 g Elaterinsäure wurde mit 40 cm^3 absolutem Methylalkohol und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Alkohol wurde dann größtenteils verdunsten gelassen und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene Substanz zeigte nach der Reinigung durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Wasser den Schmelzpunkt 85° bis 90° . In Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig ist sie schon in der Kälte leicht löslich, in Wasser unlöslich, ebenso auch in Sodalösung und Kalilauge.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel gab folgendes Resultat:

0·2023 g gaben 0·0995 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 1 O·CH ₃ in C ₂₂ H ₃₂ O ₆
O·CH ₃	6·49	7·90

Bemerkt sei, daß die Substanz durch die Jodwasserstoffsäure vollständig verharzt worden war.

Verbindung der Elaterinsäure mit Phenylhydrazin.

Eine geringe Menge Elaterinsäure wurde mit Phenylhydrazin und Essigsäure in alkoholischer Lösung zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt lieferte beim Eingießen in Wasser eine gelbbraunliche Ausscheidung, die, abfiltriert, zuerst mit Essigsäure und schließlich mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde die Substanz nun in Alkohol gelöst und darauf durch Eingießen in Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, wieder zur Ausscheidung gebracht.

Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig leicht, etwas schwerer in Äther und Benzol löslich, in Wasser unlöslich. Kalilauge und Natriumcarbonat lösen in der Kälte nicht merklich; beim Kochen mit Kalilauge tritt der Geruch nach Phenyl-

hydrazin auf und die Substanz löst sich teilweise, wobei gleichzeitig harzartige Flocken sichtbar werden. Beim Erhitzen tritt bei 125° Sintern ein, gegen 140° verflüssigt sich die Substanz.

Die Analyse ergab folgenden Wert:

0·2798 g exsikkatortrockene Substanz gaben 15·6 cm³ feuchten N bei 17° C. und 729 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₂₈ H ₃₈ O ₅ N ₂	C ₂₈ H ₄₀ O ₆ N ₂
N	6·20	5·81	5·60

Nach dem Ergebnis der Analyse scheint demnach keine einfache Salzbildung, sondern eine Verbindung unter Austritt von Wasser stattgefunden zu haben.

Oxydation des Elaterins mittels Chromsäure.

5 g Elaterin wurden in heißem Eisessig gelöst und hiezu allmählich eine Lösung von 5 g Chromtrioxyd in Eisessig (30 cm³) gesetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich beim Zusatz der Chromsäure so stark, daß sie beständig ohne äußere Wärmezufuhr im Sieden bleibt.

Wird die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion mit Wasser stark verdünnt, so tritt die Abscheidung von gelblich-weißen Flocken ein, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen zu gelblichen Krusten zusammenschrumpfen. In Alkohol zerfließt die trockene Substanz und liefert eine rotbraune Lösung, aus der sie durch Wasser wieder ausgefällt werden kann. Die auf diesem Wege gereinigte Verbindung ist in Natriumcarbonat in der Kälte fast unlöslich (die Flüssigkeit färbt sich schwach gelb) und selbst beim Kochen tritt nur sehr langsam Lösung ein, vermutlich teilweise wohl auch deshalb, weil die geschmolzene Substanz nur wenig Angriffspunkte bietet. Kalilauge löst schon in der Kälte bis auf einen geringen Rest alles auf, aus dieser Lösung können durch Salzsäure wieder weiße Flocken gefällt werden, doch scheint hierbei eine Veränderung stattgefunden zu haben, denn die Verbindung ist jetzt schon in der Kälte sehr leicht unter Kohlendioxydentwicklung in

Natriumcarbonat löslich. Der Schmelzpunkt ist ebenfalls verändert, denn während die ursprüngliche Verbindung zwischen 115° bis 120° schmolz (Sintern schon bei 100°), tritt jetzt das Schmelzen schon etwas unter 100° ein; doch soll auf diesen Umstand weniger Gewicht gelegt werden, da beide Substanzen amorph sind.

Die Analyse der beiden Verbindungen führte zu folgenden Werten:

- I. (Ursprüngliche Substanz.) $0\cdot1824$ g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben $0\cdot1202$ g H_2O und $0\cdot4473$ g CO_2 .
- II. (Nach der Lösung in Kalilauge und Wiederausfällen durch Salzsäure.) $0\cdot1954$ g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben $0\cdot1280$ g H_2O und $0\cdot4839$ g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	66·88	67·54
H	7·32	7·28

Die Zusammensetzung der Verbindung hat sich also merkwürdigerweise nur sehr wenig verändert, und zwar ist der Kohlenstoffgehalt nach dem Lösen in Kalilauge etwas höher geworden. Da beim Lösen in Alkalien zu erwarten wäre, daß eine Wasseraufnahme eintritt, indem eine etwa vorhandene Laktonbindung gelöst wird, ist dies eigentlich befremdend.

Am naheliegendsten ist deshalb die Vermutung, daß die Salzsäure wieder Wasserabspaltung bewirkt, daß aber die Verbindung gleichzeitig irgend eine Umlagerung erleidet, die ihre Löslichkeit in Natriumcarbonat erhöht.

Die Aufklärung dieser Angelegenheit muß der weiteren Untersuchung vorbehalten werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.
