

Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

(II. Mitteilung)

Von

HANS LIEB und MILOŠ MLADENVIĆ

Aus den Medizinisch-chemischen Instituten der Universitäten
in Graz und Zagreb

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Februar 1931)

Vor längerer Zeit berichteten H. LIEB und D. SCHWARZL¹ über die chemische Natur der im Manila-Elemi, „weich“, in einer Menge von 5—6% enthaltenen α -Elemisäure (*Elemolsäure* nach LIEB). Auf Grund zahlreicher Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurde für die Säure die Formel $C_{27}H_{42}O_3$ aufgestellt und diese durch die Analysen der kristallisierten Salze des Kaliums, Natriums und Silbers gestützt. Von den drei Sauerstoffatomen gehören nach den Ergebnissen der Salzbildung, der Titration und der Darstellung eines Mono-methylesters zwei wahrscheinlich einer Karboxylgruppe an, während das dritte Sauerstoffatom nach den bisherigen Feststellungen einer sekundären Alkoholgruppe angehören dürfte; denn durch Oxydation der Säure mit Chromsäureanhydrid in Eisessig entstand eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Säure $C_{27}H_{40}O_3$, die *Elemonsäure* vom Schmelzpunkt $274^\circ C$ (unkorr.), welche vermutlich eine Keto-Gruppe enthält. Die Versuche, die Hydroxylgruppe in der Elemolsäure durch Azetylierung oder Benzoylierung nachzuweisen, scheiterten jedoch ebenso wie der Nachweis der Ketogruppe in der Elemonsäure. Schließlich konnte aus dem Verhalten der Elemolsäure gegen Brom auf eine Doppelbindung im Molekül geschlossen werden. Das Vorkommen der Doppelbindung wurde in neuerer Zeit durch K. H. BAUER² auf Grund der Jodzahlbestimmung und der Wasserstoffanlagerung sichergestellt. Es gelang ihm, die *Dihydroelemolsäure* in kristallisierter Form vom Schmelzpunkt $238^\circ C$ zu gewinnen, deren Elementaranalysen ziemlich gut auf die Formel $C_{27}H_{44}O_3$ stimmen. Die Kohlenstoffwerte sind aller-

¹ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 51, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 133, 1924, S. 51.

² Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 343.

dings um rund 0.5% zu niedrig. Sowohl von dieser Säure als auch von der Elemolsäure stellte er mittels Diazomethans die allerdings auch nicht kristallisierenden Methylester dar, deren Methoxylwerte ebenfalls gut auf die von LIEB angenommene Formel stimmen.

Wir wiederholten die Hydrierung der α -Elemolsäure mit Palladiumkohle als Katalysator nach SKITA und bekamen ebenfalls die Dihydrosäure von den Eigenschaften, wie sie BAUER angibt, nur erhielten wir bei der Elementaranalyse höhere Werte, die eher für eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O_3$ sprechen. Wir bestimmten ferner das spezifische Drehungsvermögen der Dihydroelemolsäure in Chloroform zu $[\alpha]_D^{19} = -12.36^\circ$. Bezüglich der optischen Drehung in anderen Lösungsmitteln verweisen wir auf den Versuchsteil.

Auch die Versuche, *Ozon* an die Elemolsäure anzulagern, brachten keinerlei weitere Aufklärungen über die Zusammensetzung oder Konstitution der Elemolsäure. Beim Einleiten von Ozongas in die Chloroformlösung der Säure scheidet sich zwar ein Rohozonid ab, das sich mit Äther auswaschen läßt und aus seiner Lösung in Chloroform oder Azeton mit Äther als farbloses amorphes Pulver gefällt werden kann, welches sich bei 199° unter Gasentwicklung zersetzt. Die Analysen des gereinigten Ozonids ergaben, daß ein *Diozonid* entstanden ist, welches ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{19} = -30.17^\circ$ aufwies. Die Versuche, nach der Spaltung des Ozonids ein kristallisiertes Abbauprodukt zu fassen, verliefen jedoch bisher ergebnislos.

Diese Beobachtungen sowie die noch bestehenden Unklarheiten über das dritte Sauerstoffatom veranlaßten uns zu versuchen, Brom- und Bromwasserstoffanlagerungsprodukte herzustellen, um durch diese Beschwerung des Moleküls die Bruttoformel der Elemolsäure sicherzustellen.

Vorerst nahmen wir die Versuche, die α -Elemolsäure zu azetylieren, neuerdings auf. Während TSCHIRCH und CREMER³ die Darstellung eines Azetylproduktes vom Schmelzpunkt 205° beschrieben, konnten LIEB und SCHWARZL nach diesen Angaben die Azetylierung nicht erzielen, aber auch viele Versuche unter geänderten Bedingungen führten nicht zum Ziele. Erst als wir die Elemolsäure in einem Pyridin-Essigsäureanhydridgemisch längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen ließen, gelang es uns überraschend leicht, das lang gesuchte, aus Azeton schön kri-

³ Arch. Pharmaz. 240, 1902, S. 298.

stallisierende *Azetylprodukt der Elemolsäure* vom Schmelzpunkt 225° (unkorr.) zu isolieren. Es zeigt in Äthylalkohol ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -47.0^{\circ}$, in Chloroform ist $[\alpha]_D^{20} = -40.06^{\circ}$. Daß tatsächlich das Azetylprodukt vorliegt, ergibt sich einerseits daraus, daß durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° im Vakuum keinerlei Gewichtsabnahme feststellbar war, andererseits die Azetylgruppe quantitativ bestimmt werden konnte. Das Azetylprodukt liefert jedoch Azetylwerte, die um 1% niedriger sind, als der Formel $C_{27}H_{41}O_3 \cdot COCH_3$ entspricht, während bei der Elementaranalyse stets höhere Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte erhalten werden. Sämtliche Analysen sprechen vielmehr für eine Azetylverbindung von der Formel $C_{30}H_{47}O_3 \cdot COCH_3$.

Die früher aufgestellte Bruttoformel für die Elemisäure kam weiter in Schwanken durch die Untersuchung der Bromwasserstoff- und Bromanlagerungsprodukte.

Leitet man in die ätherische, eisgekühlte Lösung der Säure gereinigtes und getrocknetes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Äthers an der Pumpe ein gelb gefärbtes Rohprodukt, das sich nach sofortigem Auswaschen mit Alkohol durch mehrfaches Umkristallisieren aus Azeton in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 224° (unkorr.) gewinnen läßt. Die durch die Bromwasserstoffanlagerung entstandene *Bromhydroelemolsäure* gibt Analysenwerte, die keineswegs unter Annahme der alten Formel auf $C_{27}H_{42}O_3 \cdot HBr$ stimmen, sondern wiederum auf eine Verbindung von der Formel $C_{30}H_{48}O_3 \cdot HBr$. Sie ist optisch inaktiv.

Durch Mischen einer stark gekühlten ätherischen Lösung von Elemolsäure mit der gekühlten ätherischen Lösung der annähernd berechneten Menge Brom lassen sich zwei Bromatome an die Säure anlagern. Die Lösung des Ätherrückstandes in Chloroform oder Benzol läßt auf Zusatz von Petroläther das Bromadditionsprodukt bei Einhaltung gewisser Bedingungen kristallinisch ausfallen. Nach mehrmaligem Ausfällen zeigt das kristallinische Produkt einen Schmelzpunkt von 207° (unkorr.). Die auf diese Weise erhaltene *Dibrom-elemolsäure*, die optisch aktiv ist und eine Linksdrehung von $[\alpha]_D^{20} = -15.56^{\circ}$ in Benzol zeigt, lieferte bei der Analyse ebenfalls Werte, die weit von dem für eine Verbindung mit 27 C-Atomen berechneten abweichen und viel besser auf die Formel $C_{30}H_{48}O_3Br_2$ stimmen. Allerdings muß erwähnt werden, daß in diesem Falle die Abweichungen die zulässige Fehlergrenze überschreiten.

Zur Aufklärung dieser Unstimmigkeit, die vielleicht auf teilweise Bromwasserstoffabspaltung beim oftmaligen Umfällen der Säure zurückzuführen ist, versuchten wir aus dem Dibromid mittels methylalkoholischer Kalilauge das Brom wieder abzuspalten und erhielten dabei ein Produkt von ungesättigtem Charakter, das aus Chloroform oder Azeton kristallisiert wurde und schließlich bei 285° (unkorr.) schmolz. Es enthielt noch Brom und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{47}O_3Br$. Diese Verbindung ist wieder optisch inaktiv.

Somit ergibt sich aus den Untersuchungen der neuen Derivate der Elemolsäure, insbesondere des Azetylproduktes, der Bromhydro-elemolsäure und des Bromwasserstoffabspaltungsproduktes aus Dibromelemolsäure, daß die von LIEB und SCHWARZL für diese Säure aufgestellte Formel $C_{27}H_{42}O_3$ nicht mehr aufrechterhalten werden kann und höchstwahrscheinlich durch die Formel $C_{30}H_{48}O_3$ ersetzt werden muß. Hiefür sprechen auch weitere, inzwischen von MLADENOVIC ausgeführte Untersuchungen, über die er demnächst berichten wird.

Mit der neuen Formulierung sind nur die zahlreichen Analysen der aus verschiedenen Lösungsmitteln kristallisierten und von verschiedenen Experimentatoren analysierten Elemolsäure nicht in Einklang zu bringen. Bezüglich des Schmelzpunktes dieser Säure, die von allen bisherigen Beobachtern mit 215° (unkorr.) angegeben wird, müssen wir bemerken, daß dieser nach oftmaligem abwechselnden Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig etwas höher liegt. Die Säure beginnt bei 217° zu erweichen und sintert dann zu einer halbfesten, trüben Masse zusammen, die bei 221° C (unkorr.) klar wird. An den Ergebnissen der Elementaranalyse ändert sich dadurch nichts. Alle diese Beobachtungen und Feststellungen zusammen mit der Aufdeckung einer neuen Harzsäure in den Mutterlaugen der Elemolsäure, über die wir in der folgenden Mitteilung berichten, zwingen uns zur Annahme, daß der bisher als rein und einheitlich angesehenen Elemolsäure eine Substanz mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt hartnäckig anhaftet, die erst durch die Darstellung von Derivaten abgetrennt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierung der Elemolsäure.

2.38 g der Säure in Eisessiglösung werden mit 0.7 g Palladiumkohle bei Zimmertemperatur und etwa 200 mm Hg-Überdruck

mit gereinigtem Wasserstoff etwa zwölf Stunden geschüttelt. Es werden 127.2 cm^3 Wasserstoff aufgenommen (für 2 H berechnet 116.3 cm^3). Rascher verläuft die Reaktion bei der Temperatur des strömenden Wasserdampfes. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum wird der Rückstand aus Methylalkohol umkristallisiert. Es scheiden sich kurze, breite Kristallnadeln ab, die erst nach mehrmaligem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 238° (unkorr.) zeigen. Dadurch sinkt die Ausbeute stark ab. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3.589 mg Substanz gaben 10.32 mg CO_2 und $3.60 \text{ mg H}_2\text{O}$

3.621 mg „ „ „ 10.42 mg CO_2 und $3.64 \text{ mg H}_2\text{O}$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (458.40). Ber.: C 78.53, H 11.00%.

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (416.35). „ C 77.82, H 10.65%⁴.

Gef.: C 78.42, 78.48%; H 11.22, 11.25%.

Bestimmung der spezifischen Drehung im Mikropolarisationsapparat nach E. FISCHER.

a) Chloroform als Lösungsmittel:

$$d = 1.462, \quad p = 1.384, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{19} = -0.25^\circ \quad [\alpha]_D^{19} = -12.36^\circ.$$

b) Azeton als Lösungsmittel:

$$d = 0.7931, \quad p = 1.835, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0.25^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -17.17^\circ.$$

c) Eisessig als Lösungsmittel:

$$d = 1.0499, \quad p = 1.197, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0.10^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -7.95^\circ.$$

d) Pyridin als Lösungsmittel:

$$d = 0.9755, \quad p = 4.73, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = +0.45^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = +9.76^\circ.$$

Ozonanlage

(Nach Versuchen von FR. GSTIRNER.)

Als Ozonisor stand die nach den Angaben von HARRIES von der Firma Siemens & Halske konstruierte Apparatur mit neun parallel geschalteten Röhren in Verwendung. Zwecks Reinigung wurde das ozonhaltige Gas mit Natronlauge gewaschen und mit Schwefelsäure getrocknet.

2 g Elemolsäure werden in 70 cm^3 reinem, trockenen Chloroform gelöst und in diese Lösung durch $3\frac{1}{2}$ Stunden Ozongas

⁴ Zum Vergleiche werden hier und bei den folgenden Verbindungen auch die berechneten Werte für die Formeln mit 27 C-Atomen angeführt.

mit einer Geschwindigkeit von etwa $\frac{1}{2} l$ in der Minute eingeleitet. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden beginnt sich aus der Lösung eine grünlichgelbe, gelatinöse Substanz abzuscheiden. Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum erhaltene Rohozonid enthält noch eine Spur Chlor und wird daher zur Reinigung noch einmal in trockenem Chloroform oder Azeton gelöst und daraus mit reinem trockenem Äther gefällt. Das nunmehr chlorfreie, farblose Produkt zersetzt sich bei 199° unter Gasentwicklung. Zur Analyse wurde es im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4·187 mg Substanz gaben 9·88 mg CO_2 , 3·04 mg H_2O

3·435 mg „ „ 8·08 mg CO_2 , 2·54 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3 \cdot 2 \text{O}_3$ (552·4). Ber.: C 65·17, H 8·76%.

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3 \cdot 2 \text{O}_3$ (510·34). „ C 63·48, „ 8·29%.

Gef.: C 64·35, 64·15%; H 8·12, 8·27%.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

0·301 mg Substanz in 2·635 mg Kampfer: $\Delta = 8\cdot4^{\circ}$ ($K = 38$).

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_9$ (552), $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_9$ (510).

Gef.: 517.

Bestimmung der spezifischen Drehung in Alkohol:

$$d = 0\cdot8134, \quad p = 2\cdot73, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{19} = -0\cdot67^{\circ} \quad [\alpha]_D^{19} = -30\cdot17^{\circ}.$$

In einigen weiteren Versuchen wurde in Eisessiglösung durch 3—5 Stunden Ozongas eingeleitet, ohne daß es zur Abscheidung des Reaktionsproduktes gekommen wäre. Beim Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum trat keine Zersetzung des Ozonids ein. Durch Umfällen mit Äther wurde ein Ozonid isoliert, das jedoch nur 60% C enthielt.

Zum Zwecke der Ozonspaltung wurde die Eisessiglösung mit wenig Wasser versetzt und am Rückflußkühler $1\frac{1}{2}$ Stunden zum Sieden erhitzt, bis Jodkalistärkepapier nicht mehr gebläut wurde. Die anfangs farblose Lösung färbte sich dunkelgelb. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum bei 30° blieb ein bräunliches, amorphes Produkt zurück, das FEHLINGSCHE Lösung nur schwach reduzierte und schon in der Kälte in Soda leicht löslich war. Eine kristallisierte Verbindung ließ sich bisher daraus nicht isolieren. Die Versuche, mit Phenylhydrazin ein Hydrazon oder mit Hydroxylamin ein Oxim darzustellen, mißlangen ebenso wie die Versuche, durch Oxydationsmittel (KMnO_4 oder H_2O_2) leichter kristallisierende Karbonsäuren zu fassen.

Azetylierung der Elemolsäure.

5 g Elemolsäure werden in 50 cm³ einer Mischung von gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Pyridin gelöst und über Nacht stehen gelassen. Nach etwa 16 Stunden wird die Lösung in Eiswasser gegossen, wobei sich eine seidenglänzende, klebrige Masse ausscheidet, die rasch abfiltriert wird. Die Substanz wird im Exsikkator getrocknet und dann aus Azeton umkristallisiert, wobei sich nach dem Erkalten des Azetons schöne, lange, glänzende Nadeln ausscheiden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 225° (unkorr.). In Azeton ist das Azetylprodukt ziemlich schwer löslich, auch in Alkohol und Äther in der Kälte ziemlich schwer. Bei einstündigem Erhitzen im Vakuum auf 150° tritt kein Gewichtsverlust ein. Das getrocknete Produkt gab folgende Analysenwerte:

3·880 mg	Substanz	gaben	10·97 mg	CO ₂ ,	3·60 mg	H ₂ O
3·984 mg	„	„	11·30 mg	CO ₂ ,	3·61 mg	H ₂ O
4·046 mg	„	„	11·38 mg	CO ₂ ,	3·74 mg	H ₂ O
5·380 mg	„	verbrauchten	bei der Azetylbestimmung nach PREGL-SOLTYS 1·06 cm ³ n/100 NaOH			
4·750 mg	Substanz	verbrauchten	0·91 cm ³ n/100 NaOH.			
C ₃₂ H ₅₀ O ₄	(498·4).	Ber.:	C 77·05,	H 10·11,	COCH ₃ 8·63%	
C ₂₉ H ₄₄ O ₄	(456·35).	„	C 76·26,	H 9·72,	COCH ₃ 9·43%	
		Gef.:	C 77·11,	77·35,	76·71%;	H 10·38, 10·14,
			10·34%; COCH ₃ 8·48, 8·24%.			

Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) Alkohol als Lösungsmittel:

$$d = 0·7963, \quad p = 2·004, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0·75^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -47·00^\circ.$$

b) Chloroform als Lösungsmittel:

$$d = 1·4572, \quad p = 1·199, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0·70^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -40·06^\circ.$$

Bromhydroelemolsäure.

5 g Elemolsäure werden in Äther gelöst und in diese Lösung unter Eiskühlung trockenes gereinigtes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Verdampfen des Äthers an der Pumpe hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der sofort

weiter verarbeitet werden muß, da er bei längerem Stehenlassen an der Luft verharzt. Er wird mit kaltem Äthylalkohol bis zum Verschwinden der Gelbfärbung gewaschen und dann aus Azeton mehrmals umkristallisiert. Die Substanz schmilzt schließlich bei 224° C und ist in Chloroform sehr leicht löslich, während sie in anderen organischen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in der Hitze sich jedoch leicht löst. Sie ist optisch inaktiv. Für die Analyse wird die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4·071 mg Substanz gaben 10·00 mg CO₂, 3·30 mg H₂O

3·997 mg „ „ 9·84 mg CO₂, 3·30 mg H₂O

3·955 mg „ „ 9·74 mg CO₂, 3·28 mg H₂O

5·309 mg „ „ 1·88 mg AgBr

6·177 mg „ „ 2·09 mg AgBr.

C₃₀H₄₉O₃Br (537·31). Ber.: C 67·00, H 9·19, Br 14·87%.

C₂₇H₄₃O₃Br (495·26). „ C 65·42, H 8·75, Br 16·14%.

Gef.: C 66·99, 67·14, 67·16%; H 9·07, 9·24,
9·28%; Br 15·07, 14·40%.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

0·325 mg Substanz in 2·365 mg Kampfer: Δ = 9·2°.

Ber. für C₃₀H₄₉O₃Br (537·31).

Gef.: 568.

Dibromelemsäure.

(Nach Versuchen von Frau M. SOBOTKA.)

Eine auf — 5° C gekühlte ätherische Lösung von 10 g Elemsäure wird mit der gekühlten ätherischen Lösung von 3·86 g Brom gemischt und darauf der Äther an der Pumpe verdampft. Es hinterbleibt ein gelblich gefärbter Körper, der in wenig Chloroform oder Benzol gelöst wird. Bei richtiger Konzentration der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Petroläther (Siedepunkt 50—65°) das Reaktionsprodukt beim Reiben mit dem Glasstab sofort kristallinisch ab. War die Lösung zu konzentriert, so fällt der Niederschlag zwar rasch, aber schmierig aus. Zum Ausfällen genügt etwa die fünffache Menge Petroläther. Durch mehrmaliges Umfällen steigt der Schmelzpunkt schließlich bis 207° C. Die Verbindung scheidet sich bei richtiger Fällungsweise in feinen, farblosen Nadeln ab, die mit Ausnahme des Petroläthers in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Paraffin getrocknet.

3·565 mg Substanz gaben 7·76 mg CO₂, 2·62 mg H₂O

4·097 mg „ „ 8·92 mg CO₂, 3·01 mg H₂O

7·305 mg „ „ 4·06 mg AgBr

6·786 mg „ „ 3·82 mg AgBr.

C₃₀H₄₈O₃Br₂ (616·22). Ber.: C 58·41, H 7·85, Br 25·95%.

C₂₇H₄₂O₃Br₂ (574·18). „ C 56·43, H 7·37, Br 27·85%.

Gef.: C 59·36, 59·38%; H 8·22, 8·22%;

Br 23·65, 23·96%.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

0·327 mg Substanz in 2·35 mg Kampher: Δ = 8·3°

0·333 mg „ „ 2·18 mg „ Δ = 8·8°.

Ber.: 616·22.

Gef.: 637 und 659.

Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) In Benzol:

$$d = 0·8903, \quad p = 2·889, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0·40^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -15·56^\circ.$$

b) in Chloroform:

$$d = 1·4678, \quad p = 1·987, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0·50^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -17·14^\circ.$$

HBr - Abspaltung aus Dibromelemolsäure.

(Nach Versuchen von Frau M. SOBOTKA.)

Dibromelemolsäure wird in der Wärme in methylalkoholischer Kalilauge (25 g KOH in 100 cm³ Methylalkohol) gelöst und 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung in eine große Menge 2%iger Schwefelsäure gegossen, wobei sich ein weißer, flockiger Niederschlag ausscheidet; der auf der Nutsche gesammelte Niederschlag wird mit Wasser schwefelsäurefrei gewaschen, im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet und dann bis zum konstanten Schmelzpunkt von 285° (unkorr.) aus Azeton umkristallisiert. Bemerkt sei, daß man zu einem Produkt von gleichem Reinheitsgrade kommt, wenn man die *rohe* Dibromelemolsäure der vorher beschriebenen Behandlung unterwirft. Die so erhaltene Verbindung ist nur in Chloroform in der Kälte leicht löslich, in den übrigen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, in der Hitze löst sie sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Azeton und Äther, während sie in Petroläther und Benzol sehr schwer löslich ist. Sie ist optisch inaktiv. Für die

Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·896 *mg* Substanz gaben 9·59 *mg* CO₂, 3·12 *mg* H₂O

3·876 *mg* „ „ 9·55 *mg* CO₂, 3·10 *mg* H₂O

6·390 *mg* „ „ 2·20 *mg* AgBr

5·415 *mg* „ „ 1·89 *mg* AgBr.

C₃₀H₁₇O₃Br (535·3). Ber.: C 67·25, H 8·85, Br 14·93%.

C₂₇H₄₁O₃Br (493·25). „ C 65·69, H 8·38, Br 16·20%.

Gef.: C 67·13, 67·20%; H 8·96, 8·95%; Br 14·65,
14·85%.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

0·255 *mg* Substanz in 3·88 *mg* Kampfer: $\Delta = 4·5^\circ$.

Ber.: 535·3.

Gef.: 555.
