

# Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

(IV. Mitteilung)

## Dihydroelemolsäure und ihre Derivate

Von

MILOŠ MLADENOVIĆ

(Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität in Zagreb,  
Vorstand Prof. Dr. F. BUBANOVIĆ)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1931)

In einer früheren Mitteilung, in welcher über die Darstellung und Isolierung der Dihydroelemolsäure berichtet wurde<sup>1</sup>, haben wir dabei erwähnt, daß man bei der Hydrierung der Elemolsäure ein Produkt vom Schmelzpunkt 238° C (unkorr.) bekommt, daß aber die Ausbeute an reinem Hydrierungsprodukt ziemlich gering ist. Es wurden bei Verarbeitung größerer Mengen Elemolsäure (20 g) kaum 20% reine Dihydroelemolsäure erhalten. Daher vermutete ich, daß eine andere Substanz nebenher entstehe. Dies um so mehr, als bei der Kristallisation deutlich zwei Kristallformen zu unterscheiden waren. Ich dachte ursprünglich an die zweite Komponente, die wir in der Elemisäure vermuten und die die Ursache der Unstimmigkeiten in den Analysen der Elemolsäure selbst und ihrer von uns dargestellten Derivate sein könnte. Durch oftmaliges Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln gelang es mir nun, ein Produkt vom Schmelzpunkt 248° C (unkorr.) zu fassen. Dieses Produkt kristallisierte in farblosen, langen, schmalen Nadeln und war in allen organischen Lösungsmitteln beträchtlich schwerer löslich als die Dihydroelemolsäure. Da der Schmelzpunkt ganz gleich ist, wie der Schmelzpunkt des Azetylderivates der Dihydroelemolsäure, von dem später die Rede sein wird, so war die Vermutung naheliegend, zumal die Hydrierung in der Wärme (bei etwa 100°) in *Eisessiglösung* ausgeführt wurde, daß ein Teil der Elemolsäure nicht nur hydriert, sondern gleichzeitig auch azetyliert wurde. Es konnte also außer der einfachen Dihydroelemolsäure auch ihr Azetylprodukt ent-

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 59 (II. Mitt.), bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (11b) 1931, S. 59.

standen sein. Die Analysenergebnisse dieses Produktes wie auch die quantitative Bestimmung der Azetylgruppe bestätigte diese Annahme. Durch Hydrolyse dieses Azetylproduktes mit methylalkoholischer Kalilauge gelangt man wieder zur Dihydroelemolsäure. Dieses hydrolysierte Produkt ist völlig identisch mit der Dihydroelemolsäure vom Schmelzpunkt  $238^{\circ}$  C (unkorr.), da der Mischschmelzpunkt unverändert bleibt. Auf diese Weise gelingt es jetzt, die Ausbeute an reiner Dihydroelemolsäure, die früher gering war, bedeutend zu erhöhen. Das *Azetylderivat* der *Dihydroelemolsäure* ist optisch aktiv und dreht nach links ( $[\alpha]_D^{20} = -38.94^{\circ}$  in Alkohol). Auch die Analysen dieser Verbindung sprechen dafür, daß der Elemolsäure eine Formel mit 30 C-Atomen zukommt, wofür wir schon in der II. Mitteilung Beweise brachten.

Von der Dihydroelemolsäure wurde ferner das *Kaliumsalz* dargestellt, welches mit 3 Molekülen Kristallwasser kristallisiert. Seine Analysen sprechen für die Formel  $C_{30}H_{49}O_3K \cdot 3H_2O$ .

Die Dihydroelemolsäure läßt sich sehr leicht mit Hilfe eines Pyridin-Essigsäureanhydridgemisches azetylieren. Bei dieser Behandlung bekommt man ein Produkt, welches bei  $248.5^{\circ}$  C (unkorr.) schmilzt und das in allen organischen Lösungsmitteln viel schwerer löslich ist als die Dihydroelemolsäure. Auch die Kristallform des Azetylderivates ist ganz anders; denn während die Dihydroelemolsäure in groben, breiten Nadeln kristallisiert, sind die Kristalle des Azetylproduktes lange, schmale und farblose Nadeln. Daß es sich um das Azetylderivat handelt, beweist die quantitative Bestimmung der Azetylgruppe sowie auch der Umstand, daß die Substanz, längere Zeit bei  $130^{\circ}$  erhitzt, keine Gewichtsabnahme zeigt, was die Annahme eines Additionsproduktes mit Essigsäure ausschließt. Das Azetylprodukt ist optisch aktiv und dreht nach links ( $[\alpha]_D^{20} = -28.01^{\circ}$  in Azeton und  $-34.22^{\circ}$  in Alkohol). Die Analysenergebnisse stimmen auf die Formel  $C_{30}H_{49}O_3 \cdot COCH_3$ .

Das Azetat der Dihydroelemolsäure wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus dem Verseifungsprodukt durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Säure ausgefällt und nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen aus Azeton umkristallisiert. Man bekommt auf diese Weise das Ausgangsmaterial mit dem Schmelzpunkt  $238^{\circ}$  zurück. Es ist dies ein Beweis, daß bei diesen Substanzen solche Eingriffe keine Umlagerungen oder tiefgreifende Spaltungen verursachen.

Durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes der Substanz vom Schmelzpunkte  $248^{\circ}\text{C}$ , die bei der Hydrierung der Elemolsäure erhalten wurde, und des Azetylderivates aus Dihydroelemolsäure wie auch durch die Analysenergebnisse wurde festgestellt, daß es sich in beiden Fällen um ein und dieselbe Substanz handelt.

Ganz die gleiche Substanz mit dem Schmelzpunkt  $248.5^{\circ}\text{C}$  erhält man, wenn man die azetylierte Elemisäure hydriert. Alle Eigenschaften, wie die Löslichkeit, Kristallform, optische Drehung, stimmen vollkommen mit dem vorher erwähnten Azetylderivat der Dihydroelemolsäure überein. Ebenso beweisen die Analysenergebnisse sowie die Feststellung, daß bei der Verseifung die Dihydroelemolsäure vom Schmelzpunkt  $238^{\circ}\text{C}$  entsteht, die Identität der Substanz mit Dihydroazetyelemolsäure.

Alle diese Produkte stimmen vollkommen mit der für die Elemolsäure neu aufgestellten Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ .

Es sei noch kurz über die Farbenreaktionen berichtet, welche die Dihydroelemolsäure gibt. In Chloroformlösung, mit wenigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, entsteht keine Färbung. In Essigsäureanhydrid gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, entsteht an der Berührungsstelle ein roter Ring, oberhalb diesem sehr bald ein blauvioletter Ring; bald färbt sich die obere Flüssigkeit blauviolett, um nach längerer Zeit grüne Fluoreszenz zu zeigen.

Nachdem diese Arbeit fast fertiggestellt war, erhielt ich Kenntnis von der Veröffentlichung von Ruzicka, Hosking und Wick<sup>2</sup> über die Elemisäure. Da darin unter anderem auch die von Lieb und mir in einer vorher erschienenen Arbeit<sup>3</sup> beschriebene Dihydroelemolsäure behandelt wird, in einigen Punkten jedoch Differenzen vorhanden sind, so möchte ich an dieser Stelle kurz darauf eingehen.

Nach den Angaben von Ruzicka, Hosking und Wick geht die Hydrierung der Elemolsäure sowohl in Eisessiglösung als auch in Essigesterslösung bei gewöhnlicher wie auch bei erhöhter Temperatur (etwa  $60^{\circ}$ ) unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen, was *einer* Doppelbindung entspricht. Die Angaben von Bauer<sup>4</sup>

<sup>2</sup> Helv. chim. Acta XIV, 1931, S. 811.

<sup>3</sup> Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 59, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 59.

<sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 343.

und LIEB-MLADENOVIĆ<sup>5</sup> sind also in dieser Hinsicht nur bestätigt worden. Die Abweichungen betreffen in erster Linie den Schmelzpunkt der Dihydroelemolsäure. Sowohl BAUER als auch LIEB-MLADENOVIĆ finden für diese Säure den Schmelzpunkt 238° C (unkorr.) und charakterisieren sie als eine Substanz, die in kurzen, breiten Nadeln kristallisiert. Nach Angaben von RUZICKA und Mitarbeitern entsteht ein Gemisch von Dihydrosäuren, woraus sich durch oftmaliges Umkristallisieren ein bei 246—247° schmelzendes Produkt gewinnen läßt, welches aus Methylalkohol in Form feiner Nadelchen kristallisierte. Die Analysenergebnisse von RUZICKA und Mitarbeitern stimmen auf die Formel  $C_{27}H_{44}O_3$ , welche der seinerzeit von LIEB und SCHWARZL<sup>6</sup> aufgestellten Formel  $C_{27}H_{42}O_3$  für die Elemolsäure entspricht, während die Analysen der Dihydroelemolsäure von LIEB und MLADENOVIĆ auf die von ihnen neu aufgestellte Formel  $C_{30}H_{50}O_3$  gut stimmen.

Die Ursache dieser Unstimmigkeiten dürfte darin zu suchen sein, daß RUZICKA und Mitarbeiter höchstwahrscheinlich das von mir jetzt dargestellte Azetylderivat der Dihydroelemolsäure in Händen hatten, dem wahrscheinlich noch ein wenig Säure beigemischt war.

Ferner möchte ich noch auf folgenden Passus auf Seite 817 der genannten Veröffentlichung hinweisen.

„Beim Umkristallisieren der Säure aus Azeton erhält man dicke Säulen, die wohl Kristalllösungsmittel enthalten, da sie beim Trocknen zu einem weißen Pulver verwittern und den gleichen Schmelzpunkt aufweisen, wie die aus Alkohol umkristallisierte. Auch die Analysenwerte der getrockneten Substanz sind die gleichen.“

Wir konnten ein Verwittern der durch Umkristallisieren aus Azeton erhaltenen Dihydroelemolsäure nicht beobachten, obwohl wir die Substanz durch längere Zeit bei 100° trockneten und später auch bei 150° im Vakuum durch fünf Stunden erhitzen. Es trat dabei auch keine Gewichtsabnahme ein. Ein Kristallazetongehalt der Dihydroelemolsäure hätte auch unsere C-H-Werte erheblich herunterdrücken müssen. Unsere C-H-Werte sind eben immer erheblich höher als die von RUZICKA und Mit-

<sup>5</sup> Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 59, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 59.

<sup>6</sup> Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 51, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 51.

arbeitern gewesen. Wir erhielten unsere Dihydroelemolsäure auch beim Umkristallisieren aus Methylalkohol in groben Kristallen, deren Schmelzpunkt stets bei 238° unverändert blieb. Beim Azetyl-derivat der Dihydroelemolsäure konnten wir ein Kristallisieren in groben Kristallen nie beobachten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Isolierung der Dihydroelemolsäure.

Die Elemolsäure wird auf bekannte Weise <sup>7</sup> in Eisessiglösung bei erhöhter Temperatur hydriert und die Dihydroelemolsäure in reinem Zustande gewonnen. Der Rückstand, aus dem sich keine Dihydroelemolsäure mehr ausscheidet und welcher aus einem Gemisch von Dihydroelemolsäure und ihrem Azetylderivat besteht, wird mit 4%iger methylalkoholischer Kalilauge acht Stunden am kochenden Wasserbade verseift, die erkaltete Lösung in eine große Menge 4%iger Schwefelsäure gegossen. Vom entstandenen, grobflockigen Niederschlag wird abfiltriert und dieser bei Zimmer-temperatur getrocknet. Der etwas gelb gefärbte Rückstand wird aus Azeton bis zum konstanten Schmelzpunkt von 238° C (unkorr.) umkristallisiert. Es gelingt auf diese Weise, die Ausbeute an reiner Dihydroelemolsäure auf etwa 60% zu erhöhen.

#### Isolierung des Azetylderivates der Dihydroelemolsäure.

Wenn man die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge nicht vornimmt, so gelingt es, aus der in Eisessiglösung hydrierten Elemolsäure neben der Dihydroelemolsäure in folgender Weise noch ihr Azetylderivat zu fassen. Nachdem sich die Hauptmenge der Dihydroelemolsäure abgeschieden hat, bleibt ein Produkt zurück, welches größtenteils in farblosen, langen und dünnen Nadeln kristallisiert. Durch langsames Abdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur bekommt man neben der Hauptmenge dieser feinen Kristalle auch grobe Säulen der Dihydroelemolsäure, welche mechanisch aus dem Gemisch herausgesucht werden. Durch langwierige und oftmalige fraktionierte Kristallisation aus Azeton gelang es, aus diesem in feinen Nadeln kristallisierenden Produkt eine Substanz von konstantem Schmelzpunkt von 248° C (unkorr.)

<sup>7</sup> Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 59, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 59.

zu fassen. Das Produkt ist in der Kälte in Azeton sehr schwer löslich, etwas leichter löslich in Methyl- und Äthylalkohol und löst sich leicht in Chloroform. In der Wärme ist die Substanz in allen diesen Lösungsmitteln leichter löslich. Beim Trocknen im Vakuum bei 120° C durch längere Zeit erleidet das Produkt keine Gewichtsabnahme. Für die Analysen wurde das Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4·243 mg Substanz gaben 11·98 mg CO<sub>2</sub> und 4·03 mg H<sub>2</sub>O.

3·759 mg „ „ 10·60 mg CO<sub>2</sub> „ 3·52 mg H<sub>2</sub>O.

4·272 mg „ „ verbrauchten bei der Azetylbestimmung nach PREGL-SOLTYIS 0·85 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

5·174 mg Substanz verbrauchten 1·06 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>·COCH<sub>3</sub> (500·4). Ber. C 76·73, H 10·48, CH<sub>3</sub>CO 8·60%.  
Gef. C 77·00, 76·91; H 10·63, 10·48;  
CH<sub>3</sub>CO 8·56, 8·73%.

Bestimmung der spezifischen Drehung im Mikro-Polarisationsapparat nach E. FISCHER.

a) Chloroform als Lösungsmittel:

$$d = 1.46195 \quad p = 1.664 \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0.73^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -30.00^\circ$$

b) Alkohol als Lösungsmittel:

$$d = 0.79998 \quad p = 1.605 \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0.50^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -38.94^\circ$$

Kaliumsalz der Dihydroelemolsäure.

0·5 g Dihydroelemolsäure wird mit etwa 50 cm<sup>3</sup> n/10 KOH am Wasserbade erhitzt. Es bildet sich eine kleisterartige Masse, die sich erst in viel warmem Wasser löst. Bei starkem Einengen der Lösung und nach dem Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz in ziemlich groben Kristallen ab. Die Substanz wird abgenutzt, mit immer verdünnter Kalilauge gewaschen und an der Luft getrocknet. Wegen leichter Hydrolyse ist das Waschen mit Wasser nicht vorteilhaft. Auch aus organischen Lösungsmitteln kann man sie nicht kristallinisch bekommen, obwohl sie in ihnen sehr leicht löslich ist. In lufttrockenem Zustand enthält das Salz 3 Moleküle Kristallwasser. Für die Analysen wurde das an der Luft getrocknete Produkt genommen.

6·463 mg Substanz verloren beim Trocknen im Vakuum bei 125° C 0·623 mg.

6·415 mg „ „ „ unter denselben Bedingungen 0·610 mg.

8·480 mg lufttrockene Substanz gaben 1·335 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

8·275 mg „ „ „ 1·330 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O<sub>3</sub>K·3 H<sub>2</sub>O (550·54). Ber. H<sub>2</sub>O 9·81, K 7·10%.

Gef. H<sub>2</sub>O 9·64, 9·51; K 7·06, 7·23%.

### Azetylierung der Dihydroelemolsäure.

2 g Dihydroelemolsäure werden in 10 cm<sup>3</sup> eines Gemisches gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Pyridin gelöst und im Dunkeln 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird diese Mischung ins Eiswasser gegossen. Es scheidet sich ein seidenglänzender, klebriger Niederschlag ab, der abgenutscht und gründlich mit eiskaltem Wasser gewaschen wird. Die Substanz wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und das Produkt aus Azeton bis zum konstanten Schmelzpunkt von 248·5° (unkorr.) umkristallisiert. Die Substanz löst sich in der Kälte schwer in Eisessig und Azeton. In Methyl- und Äthylalkohol ist sie in der Kälte etwas leichter löslich und löst sich sehr leicht in Chloroform. In der Wärme löst sie sich in allen diesen Lösungsmitteln leichter. Beim Trocknen im Vakuum bei 120° C durch drei Stunden erleidet die Substanz keinen Gewichtsverlust. Für die Analysen wurde das Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·890 mg Substanz gaben 10·95 mg CO<sub>2</sub> und 3·72 mg H<sub>2</sub>O

3·575 mg „ „ 10·03 mg CO<sub>2</sub> „ 3·45 mg H<sub>2</sub>O

4·555 mg „ „ verbrauchten bei der Azetylbestimmung nach PREGL-SOLTYS 0·90 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH

5·480 mg Substanz verbrauchten 1·10 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O<sub>3</sub>·COCH<sub>3</sub> (500·4). Ber. C 76·73, H 10·48, CH<sub>3</sub>CO 8·60%.

Gef. C 76·77, 76·52; H 10·70, 10·79.

CH<sub>3</sub>CO 8·50, 8·64%.

### Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) Azeton als Lösungsmittel:

$$d = 0·79404 \quad p = 1·078 \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0·24^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -28·01^\circ$$

b) Alkohol als Lösungsmittel:

$$d = 0·800 \quad p = 1·315 \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0·36^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -34·22^\circ$$

## Verseifung des Azetylderivates der Dihydroelemolsäure.

1 g des Dihydroelemolazetates wird in 30 cm<sup>3</sup> 5%iger methylalkoholischer Kalilauge gelöst und 2 Stunden am Wasserbade gekocht. Die gelbbraun gefärbte Lösung wird erkalten gelassen, in 3%ige Schwefelsäure gegossen, von den abgeschiedenen weißen, groben Flocken abfiltriert und bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit Wasser gewaschen. Das an der Luft getrocknete Produkt wird aus Azeton bis zum konstanten Schmelzpunkt von 238° C umkristallisiert. Das Produkt ist identisch mit der Dihydroelemolsäure und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, gleiche Farbenreaktionen und ziemlich gleiche spezifische Drehung<sup>8</sup>. Für die Analysen wurde das Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4·282 mg Substanz gaben 12·35 mg CO<sub>2</sub> und 4·32 mg H<sub>2</sub>O  
 3·462 mg „ „ 9·98 mg CO<sub>2</sub> „ 3·41 mg H<sub>2</sub>O.

Titration: 6·760 mg Substanz werden in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol, der vorher mit *n*/100 NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein neutralisiert worden war, gelöst und verbrauchten 1·45 cm<sup>3</sup> *n*/100 NaOH; 5·321 mg Substanz verbrauchten unter denselben Bedingungen 1·17 cm<sup>3</sup> *n*/100 NaOH.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> (458·4). Ber. C 78·53, H 11·0; COOH 9·82%.  
 Gef. C 78·66, 78·62; H 11·29, 11·02;  
 COOH 9·65, 9·90%.

## Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) Chloroform als Lösungsmittel:

$$d = 1·462 \qquad p = 2·33 \qquad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0·60^\circ \qquad [\alpha]_D^{20} = -17·62^\circ$$

b) Alkohol als Lösungsmittel:

$$d = 0·79995 \qquad p = 1·427 \qquad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0·22^\circ \qquad [\alpha]_D^{20} = -19·27^\circ.$$

## Hydrierung der Azetyelemolsäure.

1·8 g Azetyelemolsäure wird in der Wärme in 80 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und zu dieser Lösung 0·3 g Palladiumkohle gegeben. Die Hydrierung wird bei etwa 80° vorgenommen und dauerte

<sup>8</sup> Die Drehung ist insofern von der früher ermittelten abweichend, da in diesem Falle eine höhere Konzentration genommen wurde und somit auch die Ablesungsfehler kleiner geworden sind.

14 Stunden. Es wurden insgesamt  $82 \text{ cm}^3$  Wasserstoff verbraucht. (Für eine Doppelbindung berechnet  $74 \text{ cm}^3$ .) Nach beendeter Hydrierung wird die heiße Lösung durch Filtrieren von der Palladiumkohle befreit. Aus dem erkalteten farblosen Filtrat scheiden sich lange, dünne und farblose Kristallnadeln aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton den konstanten Schmelzpunkt von  $248.5^\circ \text{ C}$  (unkorr.) aufweisen. Das Produkt ist in der Kälte in Eisessig und Azeton schwer löslich, etwas leichter in Methyl- und Äthylalkohol und leicht löslich in Chloroform. In der Wärme löst sich die Substanz in allen diesen Lösungsmitteln viel leichter. Beim Trocknen im Vakuum bei  $130^\circ$  erleidet die Substanz keine Gewichtsabnahme. Für die Analysen wurde das Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4.190 mg Substanz gaben 11.78 mg  $\text{CO}_2$  und 4.00 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

3.961 mg „ „ 11.13 mg  $\text{CO}_2$  „ 3.73 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

4.505 mg „ „ verbrauchten bei der Azetylbestimmung nach PREGL-SOLTYS  $0.96 \text{ cm}^3$   $n/100$  NaOH.

6.540 mg Substanz verbrauchten  $1.26 \text{ cm}^3$   $n/100$  NaOH.

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3 \cdot \text{COCH}_3$  (500.4). Ber. C 76.73, H 10.48,  $\text{CH}_3\text{CO}$  8.60%.

Gef. C 76.78, 76.64; H 10.69, 10.54;

$\text{CH}_3\text{CO}$  9.17, 8.22%.

#### Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) Azeton als Lösungsmittel:

$$d = 0.7942 \qquad p = 1.118 \qquad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0.25^\circ \qquad [\alpha]_D^{20} = -28.16^\circ$$

b) Alkohol als Lösungsmittel:

$$d = 0.800 \qquad p = 1.653 \qquad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = -0.47^\circ \qquad [\alpha]_D^{20} = -35.54^\circ$$

#### Verseifung der hydrierten Azetylemolsäure.

1 g der hydrierten Azetylemolsäure wird in etwa  $30 \text{ cm}^3$  5%iger methylalkoholischer Kalilauge gelöst und am kochenden Wasserbade 2 Stunden erhitzt. Die bräunlich gefärbte Lösung läßt man erkalten und gießt in eine große Menge 3%iger Schwefelsäure. Es scheiden sich weiße, grobe Flocken ab, die auf dem Filter gesammelt und bis zur negativen Schwefelsäurereaktion mit Wasser gewaschen werden. Das an der Luft getrocknete Produkt wird aus Azeton umkristallisiert. Die Substanz schmilzt

konstant bei 238° C (unkorr.). Auch dieses Produkt ist identisch mit der Dihydroelemolsäure und zeigt die gleichen Farbenreaktionen, gleiche Löslichkeitsverhältnisse, sowie die gleiche spezifische Drehung. Für die Analysen wird die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·928 mg Substanz gaben 11·31 mg CO<sub>2</sub> und 3·93 mg H<sub>2</sub>O

4·370 mg „ „ 12·56 mg CO<sub>2</sub> „ 4·33 mg H<sub>2</sub>O.

*Titration:* 4·522 mg Substanz werden in etwa 10 cm<sup>3</sup> Alkohol, der vorher mit *n*/100 NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein neutralisiert worden war, gelöst und verbrauchten 1·00 cm<sup>3</sup> *n*/100 NaOH; 5·200 mg Substanz verbrauchten unter denselben Bedingungen 1·16 cm<sup>3</sup> *n*/100 NaOH.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> (458·4). Ber. C 78·53, H 11·00, COOH 9·82%.

Gef. C 78·53, 78·39; H 11·20, 11·09:

COOH 9·95, 10·04%.

#### Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) Chloroform als Lösungsmittel:

$d = 1·4600$                        $p = 2·30$                        $l = 100$  mm

$\alpha_D^{20} = -0·60^\circ$                        $[\alpha]_D^{20} = -17·87^\circ$

b) Alkohol als Lösungsmittel:

$d = 0·800$                        $p = 1·703$                        $l = 100$  mm

$\alpha_D^{20} = -0·25^\circ$                        $[\alpha]_D^{20} = -18·35^\circ$