

# Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

(X. Mitteilung)

Zur Kenntnis der Zahl der Doppelbindungen  
der Elemisäuren

Von

M. MLADENOVIĆ und K. BALENOVIĆ

Aus dem Chem. Institut der Universität in Zagreb. Vorstand Prof. Dr. G. FLUMIANI

(Eingegangen am 28. 2. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 3. 1940)

Wie aus den Untersuchungen von BAUER<sup>1</sup>, RUZICKA<sup>2</sup> und LIEB und MLADENOVIĆ<sup>3</sup> bekannt ist, geben  $\alpha$ -Elemolsäure und  $\alpha$ -Elemonsäure bei der katalytischen Hydrierung die entsprechenden Dihydrosäuren. Diese hydrierten Produkte sind aber noch immer ungesättigt, wie dies die Gelbfärbung mit Tetranitromethan zeigt. Nach refraktometrischen Messungen von RUZICKA<sup>4</sup> hat die  $\alpha$ -Elemolsäure zwei, die  $\alpha$ -Elemonsäure aber nur eine Doppelbindung. Die Angaben über die Zahl der Doppelbindungen bei den Elemisäuren sind demnach noch nicht einwandfrei. Wir haben deswegen die Untersuchungen verschiedener Elemisäuren und ihrer Derivate auf ihre Ungesättigkeit einer genaueren Prüfung unterzogen; sie wurden nämlich auf ihr Verhalten gegen Ozon untersucht. Unsere Arbeitsweise mit Ozon von sehr schwacher Konzentration scheint, wie die Untersuchungen von MLADENOVIĆ und BERKEŠ<sup>5</sup> an der  $\beta$ -Elemonsäure zeigten, eine gute Methode zur Ermittlung der Zahl der Doppelbindungen zu sein.

Es wurde das Ozonid der  $\alpha$ -Elemonsäure, für welche RUZICKA eine Doppelbindung annimmt, bereitet. Die Analysen dieses Ozonides zeigten, daß ein Di-ozonid entstand. Zur Kontrolle wurde das Ozonid der Dihydro- $\alpha$ -elemonsäure dargestellt, welche ein Mono-ozonid liefern soll. Die Analysen zeigten, daß tatsächlich ein Mono-ozonid entstand. Wir versuchten noch die Anlagerung

<sup>1</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 61 (1928) 343.

<sup>2</sup> Helv. chim. Acta 15 (1932) 685.

<sup>3</sup> Mh. Chem. 61 (1932) 274, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 141 (1932) 652.

<sup>4</sup> Helv. chim. Acta 14 (1931) 819.

<sup>5</sup> Mh. Chem. 72 (1939) 417, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 148 (1939) 115.

von Ozon an den *Methyläther der  $\alpha$ -Elemolsäure*, welcher nach LIEB und MLADENOVIĆ<sup>6</sup> durch Anlagerung von Methylalkohol an die Doppelbindung entstand. Es wurde ebenfalls ein *Mono-ozonid* erhalten, wodurch diese Annahme der Anlagerung von Methylalkohol an die Doppelbindung bestätigt wurde.

Die  *$\beta$ -Elemolsäure* wurde schon von MLADENOVIĆ und BERKEŠ<sup>5</sup> auf ihr Verhalten gegen Ozon untersucht. Es blieb nur noch die  *$\gamma$ -Elemolsäure* in dieser Richtung zu untersuchen. Diese Säure ließ sich nicht katalytisch hydrieren, addiert kein Brom und zeigt keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan. Die mehrmals wiederholte Einwirkung von Ozon lieferte auch nach langer Einwirkung immer nur das Ausgangsmaterial. Nach alledem ist die  *$\gamma$ -Elemolsäure* als vollkommen gesättigt zu betrachten.

Nach diesen Experimenten mit Ozon, hat die  *$\beta$ -Elemolsäure* drei Doppelbindungen, von denen die eine aktiv, und zwei latent sind;  *$\alpha$ -Elemolsäure* und  *$\alpha$ -Elemolsäure* haben zwei Doppelbindungen, wovon die eine aktiv, die zweite latent ist; die  *$\gamma$ -Elemolsäure* enthält überhaupt keine Doppelbindung.

Da für die  *$\beta$ -Elemolsäure* und die  *$\alpha$ -Elemolsäure* die gleiche Bruttoformel  $C_{30}H_{46}O_3$  angegeben wurde, so ist entweder auf eine ungleiche Zahl der Skelettringe oder, was viel wahrscheinlicher ist, auf Bruttoformeln, die sich um zwei Wasserstoffatome unterscheiden, zu schließen. Dies um so eher, als ein Unterschied von zwei Wasserstoffatomen innerhalb der Fehlergrenzen der Elementaranalyse liegt. Aus denselben Gründen ist es auch wahrscheinlich, daß sich die  *$\gamma$ -Elemolsäure* von der  *$\alpha$ -Elemolsäure* nicht um zwei, sondern um vier Wasserstoffatome unterscheidet.

Unsere weiteren Versuche galten der *Spaltung der Ozonide* der  *$\alpha$ -Elemol-* und  *$\alpha$ -Elemolsäure*. Die Spaltung der Ozonide der *Elemolsäure* ist von BAUER und DIMOKOSTOULAS<sup>7</sup>, sowie RUZICKA und Mitarbeitern<sup>8</sup> ohne Erfolg versucht worden, da keiner von ihnen kristallinische Stoffe isolieren konnte. BAUER und DIMOKOSTOULAS spalteten die Ozonide mit Wasser bei gewöhnlicher und bei erhöhter Temperatur. Von den Spaltprodukten konnten sie  $CO_2$ , Acetaldehyd und Essigsäure identifizieren. Aus diesen Tatsachen schließen sie auf die Stellung der einen Doppelbindung in der Molekel. RUZICKA und Mitarbeiter haben Essigsäure und

<sup>6</sup> Mh. Chem. 62 (1933) 232, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 38.

<sup>7</sup> Arch. Pharmaz. 269 (1931) 218.

<sup>8</sup> Helv. chim. Acta 14 (1931) 819.

Bernsteinsäure erst nach einer Oxydation mit einem großen Überschuß von Oxydationsmittel ( $\text{KMnO}_4$  in alkalischem Medium) nachgewiesen.

Die Ozonide der hydroaromatischen Produkte sind bekanntlich stabiler als die der aliphatischen. Die Spaltung der Ozonide der hydroaromatischen Reihe mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ist aus diesem Grunde unvollständig. Bei erhöhter Temperatur kann aber Sauerstoff zur intramolekularen Oxydation verbraucht werden. Aus diesem Grunde versuchten wir die Spaltung der Ozonide durch katalytische Reduktion durchzuführen. Anschließend an die Arbeit von F. G. FISCHER und Mitarbeitern<sup>9</sup> wurde bei der katalytischen Hydrierung jedes Erwärmen vermieden, um zu einheitlichen Produkten zu gelangen. Bei der katalytischen Reduktion der Elemisäureozonide in Alkohol oder in Eisessig mit Platinoxid als Katalysator trat keine merkliche Temperaturerhöhung ein. Bei der Spaltung des Ozonides der  $\alpha$ -Elemensäure wird die Ozonidgruppe der aktiven Doppelbindung etwa 15 mal leichter gespalten als die der latenten Doppelbindung. Die Spaltprodukte sind farblose Substanzen. Sie geben keine Reaktion mit Kaliumjodid auf Ozonide und keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan.

Da bei der katalytischen Hydrierung der Diozonide drei Substanzen mit Carbonylgruppen entstehen können, wurde vom Hydrierungsprodukt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon dargestellt, welches leicht chromatographisch zu reinigen ist. Es wurden Hydrzone des hydrierten Ozonides der  $\alpha$ -Elemensäure, Dihydro- $\alpha$ -elemensäure,  $\beta$ -Elemensäure und der Dihydro- $\beta$ -elemensäure dargestellt. Die entwickelten Chromatogramme zeigen zwei streng getrennte Schichten, die obere gelbbraune, aus den das Hydrazon des gespaltenen Ozonides, und die untere aus der das unveränderte Dinitrophenylhydrazin isoliert wurde. Das farblose Filtrat und die farblose Schichte des Chromatogramms enthielten keine Substanz. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Doppelbindungen bei der  $\alpha$ -Elemensäure und  $\beta$ -Elemensäure in den Ringen und an solchen Stellen sich befinden, daß die Molekel nicht gespalten werden kann.

BAUER und DIMOKOSTOULAS fanden unter den Produkten der Ozonidspaltung Acetaldehyd. Es bestand also die Möglichkeit, daß bei der von uns durchgeführten katalytischen Hydrierung Acetal-

<sup>9</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 65 (1932) 1467.

dehyd zu Alkohol reduziert wurde und so dem Nachweis mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin entging. Es sollten zwar in diesem Falle bei der katalytischen Hydrierung der  $\alpha$ -Elemensäure drei Mol Wasserstoff verbraucht werden: es wurden aber nur zwei Mol verbraucht. Trotz dieser Tatsache wiederholten wir die Spaltung des Ozonids der  $\alpha$ -Elemensäure mit Wasser nach Angaben von BAUER und DIMOKOSTOULAS. Beim quantitativen Verfolgen der Reaktion konnten wir mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin aus 2g Diozonid nur etwa 40 mg Hydrazon isolieren. Der Theorie nach sollten aber etwa 800 mg Acetaldehydhydrazon entstehen. Aber auch diese kleine Menge war kein Acetaldehydhydrazon. Fast die gleiche Menge eines gelben Hydrazons wurde auch bei der Ozonisation des reinen Chloroforms erhalten. Aus alledem ist der Schluß zu ziehen, daß bei der Spaltung des Diozonids der  $\alpha$ -Elemensäure weder Acetaldehyd, noch irgend ein anderes Aldehyd oder Keton gebildet wird.

Die Ozonide spalteten wir auch mit Chromsäureanhydrid. Nach dieser Methode spaltete HARRIES<sup>10</sup> auch sehr stabile Ozonide. Nach dieser Methode wurden Ozonide der  $\alpha$ -Elemensäure und der Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure gespalten. Die isolierten Oxydationsprodukte gaben mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung und keine charakteristischen Farbenreaktionen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Sie konnten nicht in kristallinischer Form erhalten werden. Beim Behandeln des Oxydationsproduktes der Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure mit Essigsäureanhydrid wurde aber ein kristallinisches Produkt erhalten, welches bei 265° schmilzt und keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan gibt. Seinem Entstehen nach kann es entweder ein Säureanhydrid oder ein Pyroketon sein. Die Analysenergebnisse und andere Eigenschaften machen es am wahrscheinlichsten, daß aus der Carbonsäure der Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure ein Pyroketon entstand. Das neue kristallinische Produkt gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung, entwickelt bei der Temperatur des Schmelzens kein CO<sub>2</sub>, während die entsprechende Carbonsäure schon bei 150° CO<sub>2</sub> entwickelt. Die Analysen der neuen Verbindung passen nicht auf die von BAUER und DIMOKOSTOULAS angegebene Acetaldehydabspaltung.

Auch das Hydrazon des gespaltenen Ozonides der  $\alpha$ -Elemensäure wurde mit Essigsäureanhydrid behandelt und ebenfalls ein kristallinisches Produkt erhalten, das bei 280° unter Zersetzung schmilzt.

<sup>10</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 49 (1916) 1034.

Die Versuche der Decarboxylierung der  $\alpha$ -Elemonsäure, Dihydro- $\alpha$ -elemonsäure und Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure lieferten immer das Ausgangsmaterial. Diese Decarboxylierung gelang WINTERSTEIN und STEIN<sup>11</sup> bei der Oleanol- und Boswellinsäure. Wir konnten bei unseren Produkten nur feststellen, daß die Säuren 40—60° oberhalb ihres Schmelzpunktes unzersetzt destillieren und sublimieren.

### Experimenteller Teil.

#### Diozonid der $\alpha$ -Elemonsäure.

In die Lösung von 3 g  $\alpha$ -Elemonsäure in wenig Chloroform wird bei 0° ein langsamer Strom von Sauerstoff (2—3 Blasen in der Sekunde), welcher 0.2% Ozon enthält, eingeleitet. Zur Entwicklung des Ozons wurde der BERTHELOTSche Ozonisationsapparat verwendet. RUMKORFF-Induktor und Akkumulator-Batterie (8 V, 2 A). Der Sauerstoff wurde durch konz. Schwefelsäure getrocknet.

Die Ozonisation dauerte 9 Stunden. Dann wurde der größte Teil des Chloroforms ( $\frac{3}{4}$ ) in Vakuum bei 25° abgedampft. Zu dem sirupartigen Rückstand wurde das doppelte Volumen Petroläther gegeben; beim Rühren dieses Rückstandes mit Petroläther wird er in einen farblosen Niederschlag verwandelt. Dieser wird abfiltriert, mit wenig Petroläther gewaschen und im Vakuum-exiccator getrocknet. Das Produkt schmilzt bei 80° unter Zersetzung. Die Beilsteinreaktion auf Halogene ist negativ. Das für die Ozonisation verwendete Chloroform muß trocken und alkoholfrei sein.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3.750 mg Sbst.: 8.99 mg CO<sub>2</sub>, 2.91 mg H<sub>2</sub>O.

3.056 " " 7.35 " " 2.48 " "

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>9</sub> (550.4). Ber. C 65.41, H 8.43.

Gef. " 65.37, 65.58, " 8.63, 8.89.

#### Mono-ozonid der Dihydro- $\alpha$ -elemonsäure.

1.2 g der Dihydro- $\alpha$ -elemonsäure (Schmp.=296°) wurde in 100 cm<sup>3</sup> reinem und trockenem Chloroform gelöst und 7 Stunden ozonisiert. Die Isolierung wurde genau wie oben durchgeführt.

Für die Analyse wurde das Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

<sup>11</sup> Z. physiol. Ch. 202 (1931) 222 und 208 (1932) 9.

4'155 mg Sbst.: 10'75 mg CO<sub>2</sub>, 3'49 mg H<sub>2</sub>O.

3'903 " " 10'11 " " 3'28 " "  
 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub> (504'4). Ber. C 71'37, H 9'59.

Gef. „ 70'56, 70'65, „ 9'53, 9'40.

Mono-ozonid vom Methyläther der  $\alpha$ -Elemensäure.

0'5 g Methyläther der  $\alpha$ -Elemensäure wurde in 50 cm<sup>3</sup> reinem und trockenem Chloroform gelöst und 3 Stunden ozoniert. Die Isolierung wurde genau wie oben durchgeführt.

Für die Analysen wurde die Substanz in Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3'423 mg Sbst.: 8'69 mg CO<sub>2</sub>, 2'81 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub> (534'4). Ber. C 69'61, H 9'43.

Gef. „ 69'24, „ 9'19.

Einwirkung von Ozon auf  $\gamma$ -Elemolsäure.

0'3 g  $\gamma$ -Elemolsäure wurde in 50 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und 2 Stunden ozoniert. Gleich beim Beginn der Ozonisation tritt aus der Chloroformlösung Ozon aus und die  $\gamma$ -Elemolsäure wurde aus der Lösung unverändert zurückgewonnen.

Katalytische Hydrierung des Diozonids der  
 $\alpha$ -Elemensäure.

2'5 g vom Diozonid der  $\alpha$ -Elemensäure wurde in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und 0'1 g PtO<sub>3</sub> als Katalysator dazugeben. Es wurde dann mit gereinigtem Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur hydriert. Nach 30 Minuten waren etwa 250 cm<sup>3</sup> Wasserstoff verbraucht. Dies entspricht in diesem Falle der Menge Wasserstoff, die zur Hydrierung der einen Ozonidgruppe notwendig ist. Weitere 250 cm<sup>3</sup> Wasserstoff wurden im Laufe von weiteren 8 Stunden verbraucht.

Nach der Hydrierung gießt man die alkoholische Lösung in viel Wasser und filtriert den entstandenen Niederschlag. Das so gespaltene Ozonid stellt eine rein weiße Substanz dar, die keine Ozonidreaktion mit KJ mehr zeigt.

Für die katalytische Hydrierung kann absoluter und 96% Alkohol, sowie auch Eisessig verwendet werden. Die Ozonide müssen für die katalytische Hydrierung ganz rein und chlorfrei sein, da die Spaltung sonst nur unvollkommen verläuft.

Genau so wurden in Alkohol auch die Ozonide der Dihydro- $\alpha$ -elemonsäure und der Dihydro- $\beta$ -elemonsäure katalytisch hydriert.

#### 2,4-Dinitrophenylhydrazone der gespaltenen Ozonide.

2 g des katalytisch gespaltenen Ozonids der  $\alpha$ -Elemonsäure wurde in 80 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin gelöst in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol gegeben und 5 Minuten gekocht. Dann wurde 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure dazugegeben und noch weitere 2 Minuten erwärmt. Diese Lösung gießt man dann in viel Wasser, filtriert den entstandenen Niederschlag und wäscht ihn solange, bis das Filtrat farblos ist. Das so erhaltene Produkt wird an der Luft getrocknet.

Auf gleiche Weise wurden auch 2,4-Dinitrophenylhydrazone der katalytisch gespaltenen Ozonide der Dihydro- $\alpha$ -elemonsäure,  $\beta$ -Elemonsäure und Dihydro- $\beta$ -elemonsäure dargestellt mit dem Unterschied, daß das gespaltenen Ozonid nicht isoliert wurde, sondern die alkoholische Lösung des gespaltenen Ozonids nach der katalytischen Hydrierung durch Filtrieren vom Platin befreit wurde und gleich mit alkoholischer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin behandelt wurde.

Das Verhältnis Ozonid : Reagens war immer 2 : 1.

#### Das Chromatographieren der Hydrazone der gespaltenen Ozonide.

1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazon des gespaltenen Diozonids der  $\alpha$ -Elemonsäure wurde in 200 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und auf aktiviertem Talcum chromatographiert (3 × 30 cm<sup>3</sup>). Das Chromatogramm wurde dann mit 100 cm<sup>3</sup> Benzol gewaschen. Das Chromatogramm besteht aus zwei Schichten. Die obere Schicht ist braun, die untere gelb und doppelt so lang wie die obere. Die Talcumsäule wurde aus der Röhre herausgenommen und beide Schichten mechanisch getrennt und mit Äthylacetat extrahiert. Aus dem Extrakt der oberen Schicht konnte mit Petroläther das Hydrazon des gespaltenen Ozonids gefällt werden. Aus dem Extrakte der unteren Schicht kristallisierte das unveränderte Reagens, was durch Schmelzpunktbestimmung (Schmp. 192<sup>0</sup>) und Mischschmelzpunkt festgestellt wurde.

Auf gleiche Weise wurden die 2,4-Dinitrophenylhydrazone der gespaltenen Ozonide der Dihydro- $\alpha$ -elemonsäure,  $\beta$ -Elemonsäure und Dihydro- $\beta$ -elemonsäure behandelt. Das Chromatogramm bestand in allen Fällen aus zwei Schichten. Aus der oberen Schichte wurde immer das Hydrazone des gespaltenen Ozonids aus der unteren immer das unveränderte Reagens isoliert.

Die Hydrazone der gespaltenen Ozonide sind gelbe, sandige, nicht kristallisierte Substanzen. Aus Analysen sieht man, daß es Monohydrazone sind.

Für die Analysen wurde die Substanz in Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon des  
katalytisch hydrierten Diozonids der  $\alpha$ -Elemonsäure

3'156 mg Sbst.: 7'01 mg CO<sub>2</sub>, 2'15 mg H<sub>2</sub>O.

4'920 " " 0'339 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (741 mm, 23°).

C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (698'4). Ber. C 61'85, H 7'21, N 8'39.

Gef. „ 60'58, „ 7'63, „ 9'12.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon des  
katalytisch hydrierten Triozonids der  $\beta$ -Elemonsäure.

3'815 mg Sbst.: 8'16 mg CO<sub>2</sub>, 2'21 mg H<sub>2</sub>O.

4'275 " " 0'290 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (741 mm, 23°).

C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (730'4). Ber. C 59'15, H 6'90, N 6'83.

Gef. „ 58'33, „ 6'48, „ 7'63.

Die Spaltung des Diozonids der  $\alpha$ -Elemonsäure  
mit Wasser.

2 g des Diozonids der  $\alpha$ -Elemonsäure wurde mit absteigendem Kühler auf offener Flamme 3 Stunden mit 300 cm<sup>3</sup> Wasser erhitzt. Das in der Vorlage gesammelte Destillat wurde mit einer in 2 n HCl gesättigten Lösung von 2, 4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Nach längerer Zeit schied sich ein geringer Niederschlag ab. Insgesamt wurde 40 mg gewonnen. Das Hydrazone ist kristallinisch und schmilzt bei 110°. Es erwies sich als nicht identisch mit 2, 4-Dinitrophenylhydrazon des Acetaldehyds.

Ganz die gleichen Mengen eines gelben Hydrazons wurden auch aus dem ozonisierten ganz reinen Chloroform, der mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde, gewonnen. 50 cm<sup>3</sup> Chloroform wurden 4 Stunden ozonisiert und nachher mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser gut geschüttelt. Aus dem Wasser schied

sich nach Zugabe von salzsaurem Reagens eine kleine Menge des Hydrazons.

### Die Spaltung der Ozonide mit $\text{CrO}_3$ .

3 g fein gepulverter Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure wurde in 30  $\text{cm}^3$  Essigsäure, die über  $\text{CrO}_3$  destilliert wurde, suspendiert. In diese Suspension wurde ein langsamer Strom von Sauerstoff, der 0.2% Ozon enthielt, eingeleitet. Die Suspension klärte sich vollkommen nach einer 12 stündigen Ozonierung. Dann wird ein Sauerstoffstrom kürzere Zeit durchgeleitet, um aus der Lösung Ozon auszutreiben. Zur Essigsäurelösung wurde dann eine Lösung von 0.9 g  $\text{CrO}_3$  in 5  $\text{cm}^3$  Wasser gegeben und diese Lösung 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde die Lösung in 100  $\text{cm}^3$  10%iger Natriumchloridlösung gegossen und mit einem Gemisch gleicher Teile Äther und Äthylacetat extrahiert. Das Äther-Acetat-Extrakt wurde mit 10% igem Natriumchlorid gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine grünliche amorphe Masse zurück. Diese wurde dann eine halbe Stunde mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid gekocht. Zur Anhydridlösung wurde soviel Petroläther gegeben, bis sich das ganze Anhydrid gelöst hat. Ungelöst bleiben hauptsächlich die Chromverunreinigungen. Beim Abkühlen des Petroläthers trennt sich die Anhydridschicht wieder und aus diesem kristallisiert eine ganz farblose kristallinische Substanz, die nach drei Umkristallisierungen aus Essigsäureanhydrid konstant bei 265° schmilzt. Die Substanz kristallisiert in länglichen sechseckigen Platten. Mit Tetranitromethan gibt sie keine Gelbfärbung.

Für die Analysen wurde die Substanz in Vakuum 1 Stunde bei 40° getrocknet.

3.740 mg Sbst.: 9.78 mg  $\text{CO}_2$ , 3.02 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

3.235 " " 8.45 " " 2.56 " "

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_8$  (502.4). Ber. C 71.65, H 9.24.

Gef. „ 71.32, 71.24, „ 9.03, 8.86.

*Titration:* 5.520 mg Sbst.: in 20  $\text{cm}^3$  neutralisiertem Alkohol gelöst verbrauchten (Phenolphthalein als Indikator) 1.15  $\text{cm}^3$  n/100 NaOH.

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_8$  (502.4). Ber. COOH 8.96, Gef. 9.37.

Aus Titrationsergebnissen errechnetes Mol. Gew. 480. Ber. 502.4.

## Versuche zur Decarboxylierung der Elemisäuren.

$\alpha$ -Elemensäure wurde im Aluminiumblock im Vakuum bei 320—350° erhitzt. Das Sublimat wurde in Benzol gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Bariumhydroxyd geschüttelt. Dabei scheidet sich das amorphe Bariumsalz der  $\alpha$ -Elemensäure. Die Benzollösung enthielt keine neutralen Stoffe. Ebenso wurden auch im Rückstand, der nicht sublimierte, keine neutralen Produkte gefunden.

Unter gleichen Versuchsbedingungen konnte auch bei der Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure festgestellt werden, daß keine  $\text{CO}_2$ -Abspaltung stattfindet.