

Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

(XII. Mitteilung)

Einwirkung von Thionylchlorid auf Acetyl- α -elemolsäure

Von

K. BALENOVIĆ und M. MLADENović

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

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

Die Darstellung der Säurechloride, die so wichtig für die Konstitutionsermittlung sind, ist bisher in der Elemisäurereihe nicht gelungen. Es sind zwar von DIETRICH¹ Versuche in dieser Richtung unternommen worden, die aber ergebnislos waren.

Wir versuchten die Darstellung des Säurechlorids bei der Acetyl- α -elemolsäure, da die α -Elemolsäure selbst wegen ungedeckter Hydroxylgruppe sicher nicht so geeignet ist wie ihr Acetylderivat. Es gelang uns in der Tat, das Säurechlorid darzustellen. Die Darstellung stößt aber auf große Schwierigkeiten und es mußten verschiedene Umstände berücksichtigt werden, bis man die Substanz in kristallinischer Gestalt erhalten konnte. Es muß bei tiefer Temperatur gearbeitet werden, da sonst die Substanz verschmiert. Aus denselben Gründen ist ein zu langes Einwirken von Thionylchlorid zu vermeiden.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Acetyl- α -elemolsäure konnten wir feststellen, daß je nach der Einwirkungsdauer zwei verschiedene Chloride entstehen. Das eine, welches nach kürzerer Einwirkung entsteht, schmilzt bei 159° und das andere, das nach längerer Einwirkung entsteht, schmilzt bei 199°. Die weiteren Versuche mit diesen Substanzen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Acetyl- α -elemolsäurechlorids vom Schmp. 159°.

2 g ganz reiner Acetyl- α -elemolsäure werden in 8 g durch Destillation über Leinöl gereinigtem Thionylchlorid bei 0° gelöst. Nach einer halbstündigen Einwirkung bei dieser Temperatur

¹ Dissertation, Leipzig 1933. H. GÜNTHER.

wird das Thionylchlorid schnell und möglichst vollständig im Vakuum abgedampft. Es hinterbleibt ein gelbliches, zähes Reaktionsprodukt. Dieses kristallisiert momentan bei Zugabe von ein wenig kaltem Aceton. Durch mehrmalige Umkristallisation aus Aceton und Petroläther erhält man die Substanz, die konstant bei 159° unter Zersetzung schmilzt. Die Ausbeute an rohem Produkt beträgt etwa 60%. Die Substanz kristallisiert in langen, farblosen und feinen Nadeln, löst sich leicht in warmem Aceton und Petroläther, schwerer in kaltem Aceton und Petroläther. Die Beilsteinreaktion auf Halogene ist positiv.

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

2'980 mg Sbst.: 8'07 mg CO₂, 2'52 mg H₂O.

5'172 „ „ 1'47 „ AgCl.

C₃₂H₄₉O₃Cl (516'8). Ber. C 74'30, H 9'55, Cl 6'86.

Gef. „ 73'86, „ 9'46, „ 7'03.

Acetyl- α -elemolsäurechlorid vom Schmp. 199°.

Es wurde mit reiner Acetyl- α -elemolsäure genau wie oben gearbeitet, nur war die Einwirkungsdauer von Thionylchlorid etwa 12 Stunden. Die Isolierung wurde in gleicher Weise durchgeführt wie beim Produkt von Schmp. 159°. Nach mehrmaligen Umkristallisierungen aus Aceton und Petroläther wurde ein Produkt erhalten, das konstant bei 199° unter Zersetzung schmilzt. Es löst sich sehr leicht in warmem Aceton und Petroläther, schwerer in kaltem Petroläther und Aceton. Die Kristalle stellen breitere farblose Nadeln dar. Die Beilsteinreaktion ist positiv.

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

3'920 mg Sbst.: 10'59 mg CO₂, 3'38 mg H₂O.

5'806 „ „ 1'59 „ AgCl.

C₃₂H₄₉O₃Cl (516'8). Ber. C 74'30, H 9'55, Cl 6'86.

Gef. „ 73'66, „ 9'65, „ 6'78.