Reduktion des Isophenylberberinchlorids.

Während Phenylberberin und Phenyl Dihydroberberin bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure unter Bildung eines schwerlöslichen Zinkdoppelsalzes leicht in Tetrahydrophenylberberin übergehen, setzt das Isophenylberberin der Reduktion erheblichen Widerstand entgegen. Die Lösung wurde nicht farblos, sondern nur grün. Zwar trat in der filtrierten Lösung mit Ammoniak auch eine Fällung ein, die beim Schütteln in Aether überging. Dieses Verhalten zeigt aber das Isophenylberberin selbst auch. Die Aetherlösung hinterließ beim Verdunsten keine Krystalle, sondern nur einen Firnis, der auch durch Alkoholzusatz nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Phenyltetrahydroberberin hingegen ist sehr krystallisationsfähig. Das Reduktionsprodukt der Isoverbindung gab kein analysierbares Goldsalz. Die einzige gemeinsame Eigenschaft des Phenylberberinchlorids und des Isophenylberberinchlorids bei der Reduktion bestand darin, daß das durch Zink und verdünnte Schwefelsäure erzeugte Zinksulfat eine Fällung hervorrief, die erst durch Alkoholzusatz und Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden konnte.

Arbeiten aus dem chemischen Institut der tierärztlichen Hochschule zu Dresden.

Mitgeteilt von H. Kunz-Krause.

6. Ueber den pyrolytischen Abbau der Cyklogallipharsäure.

Von Hermann Kunz-Krause und Paul Manicke.

(Eingegangen den 18. XI. 1910.)

In der zweiten Mitteilung über die Cyklogallipharsäure¹⁾ wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich hin und wieder unter günstigen Versuchsbedingungen schon beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure allein, deutlicher noch beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat ein intensiver Geruch nach Acrolein bemerkbar macht. Die naheliegende Vermutung, daß das Acrolein, dessen Auftreten außerdem bei den vorerwähnten Versuchsanordnungen einwand-

¹⁾ Dieses Archiv 242 (1904), S. 259.

frei nachgewiesen werden konnte, einem nach Art der eigentlichen Glyceride zusammengesetzten Komplex im Molekül der Cyklogallipharsäure entstammen könne, wurde durch weitere Versuche¹⁾ bereits insofern widerlegt, als es nicht gelungen ist, aus der Cyklogallipharsäure durch bloßes Verseifen mit Kaliumhydroxyd Glycerin abzuspalten.

Da nun aber, wie in der vorhergehenden Mitteilung²⁾ des näheren ausgeführt ist, die Cyklogallipharsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben anderen Spaltungsprodukten in der Tat Glycerin liefert und andererseits zwei Atome Jod addiert³⁾, sonach mindestens eine Doppelbindung enthalten muß und damit als eine ungesättigte Säure gekennzeichnet ist, so läßt sich die Bildung von Acrolein beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure mit Kaliumbisulfat, wie bereits früher erwähnt⁴⁾, nur aus der Annahme einer in ihrem Molekül enthaltenen $\equiv \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot$ -Gruppe erklären.

Nach diesem Sachstande erschien es zunächst erforderlich, das Verhalten der Cyklogallipharsäure bei höherer Temperatur allein, wie bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, einer systematischen Durchprüfung zu unterziehen. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind folgende:

I. Verhalten der Cyklogallipharsäure bei der Destillation mit Kaliumbisulfat.

Eine Mischung von 2 g Cyklogallipharsäure und 4 g Kaliumbisulfat wurde in einer beschlagenen Retorte langsam erhitzt. Die Retorte war mit einer leeren Kugelvorgabe und diese ihrerseits mit einer Bromwasser enthaltenden Woulff'schen Flasche verbunden.

Es entwichen zunächst farblose Gase, die das Bromwasser entfärbten und sich damit als ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu erkennen gaben; zugleich trat der für Acrolein charakteristische Geruch auf. Die entweichenden Dämpfe besaßen einen stechenden Geruch, reizten zu Tränen und reduzierten ammoniakalische Silberlösung. Ein mit dieser befeuchteter Filtrierpapierstreifen wurde durch die Dämpfe sofort gebräunt. Schließlich gingen bräunliche, schwerflüssige, ölige Produkte über, die in der Vorlage zu einer braunen Masse erstarrten.

¹⁾ Dieses Archiv 242 (1904), S. 259

²⁾ Dieses Archiv 248 (1910), S. 398, 406.

³⁾ Dieses Archiv 242 (1904), S. 264.

⁴⁾ Dieses Archiv 242 (1904), S. 259.

Der Schmelzpunkt der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltenen farblosen, in den Aetzalkalien unlöslichen Prismen lag bei 46° .

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0,1237 g lieferten 0,3727 g CO_2 und 0,1408 g H_2O .

Gefunden: Berechnet für Cyklogallipharol $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}$:

C: 82,18 82,19

H: 12,65 12,32

O: 5,17 5,49

Hiermit war der Nachweis erbracht, daß neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Acrolein bei der trockenen Destillation von Cyklogallipharsäure mit Kaliumbisulfat in der Hauptsache lediglich wiederum nur das bereits oben erwähnte Cyklogallipharol entsteht.

Neben diesem wurde jedoch bei einem Versuche ein kresolartig riechendes, mit Ferrichlorid sich violett färbendes Spaltungsprodukt erhalten, das auch ein Bromderivat lieferte und sonach voraussichtlich identisch war mit dem früher aus der Kalischmelze isolierten 1, 3, 4 (m) Xylenol¹⁾.

Eine experimentelle Bestätigung dieser Annahme war bis jetzt infolge des nur in sehr geringer Ausbeute entstehenden Körpers noch nicht möglich.

2. Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Wie schon in einer früheren Mitteilung²⁾ berichtet wurde, teilt die Cyklogallipharsäure die für cyclische Verbindungen charakteristische Eigenschaft, sich in konzentrierter Schwefelsäure ($D = 1,84$) farblos aufzulösen. Die Auflösung erfolgt in der Kälte nur langsam, rasch dagegen bei schwachem Erwärmen.

Da es nun bekannt ist, daß die Cykloparaffine beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure³⁾, entgegen den eigentlichen cyclischen Verbindungen, keine Sulfosäuren zu bilden vermögen, so erschien es nach diesem Verhalten, mit Rücksicht auf den von Kunz-Krause und Schelle angenommenen Charakter der Cyklogallipharsäure als einer Cyklohexenkarbonsäure doppelt

¹⁾ Kunz-Krause und Schelle, dieses Archiv 242 (1904), S. 280.

²⁾ Kunz-Krause und Schelle, dieses Archiv 242 (1904), S. 259.

³⁾ Aschan, Chemie d. alicykl. Verbindungen, 1905, S. 280.

interessant, dieser Frage der etwaigen Bildung einer Sulfosäure experimentell näherzutreten.

Zunächst wurde

das Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade, untersucht.

Das in beiden Fällen gewonnene Reaktionsprodukt besaß den Schmelzpunkt 89° der unveränderten Cyklogallipharsäure und ebenso auch noch die für diese charakteristische Eisenchloridreaktion.

Wird dagegen

Cyklogallipharsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf höhere Temperaturen

erhitzt, so findet, wie ein Vorversuch zeigte, Abspaltung von Kohlensäure statt, deren Menge mit Erhöhung der Temperatur zunimmt.

Die beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen gewonnenen Resultate sind folgende:

a) Bei $125-130^{\circ}$ entsteht Cyklogallipharsäureketoanhydrid:

1. 0,2001 g Substanz lieferten 0,0121 g = 6,05% CO_2 .

2. 0,1914 g Substanz lieferten 0,0128 g = 6,69% CO_2 .

Gefunden:

Berechnet für

1.	2. Mittel:	Cyklogallipharsäureketoanhydrid $\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{O}_3$:
CO_2 :	6,05 6,69 6,37	6,55

Die Verbrennung des nach Abspaltung der Kohlensäure verbleibenden Körpers ergab folgende Werte:

0,2203 g lieferten 0,6495 g CO_2 und 0,2250 g H_2O .

Gefunden:

Berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{O}_3$:

C: 80,41

80,68

H: 11,35

11,43

O: 8,24

7,89

b) Bei $150-160^{\circ}$ entsteht ein Gemisch von Cyklogallipharsäureketoanhydrid und Cyklogallipharol:

1. 0,1620 g Substanz lieferten 0,0148 g = 9,13% CO_2 .

2. 0,2484 g Substanz lieferten 0,0232 g = 9,34% CO_2 .

Gefunden:

Berechnet für

1.	2. Mittel:	50% $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}$ + 50% $\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{O}_3$:
CO_2 :	9,13 9,34 9,24	9,32

c) Bei 180° entsteht Cyklogallipharol:

1. 0,2499 g Substanz lieferten 0,0322 g = 12,88% CO_2 .

2. 0,2764 g Substanz lieferten 0,0358 g = 12,95% CO_2 .

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.	Mittel:	Cyklogallipharol C ₂₀ H ₃₆ O:
CO ₂ :	12,88	12,95	12,92
			13,09

Die Verbrennung des nach Abspaltung der Kohlensäure verbleibenden Körpers ergab folgende Werte:

0,2134 g lieferten 0,6412 g CO_2 und 0,2383 g H_2O .

Gefunden:		Berechnet für Cyklogallipharol $C_{20}H_{36}O$:
C:	81,94	82,19
H:	12,39	12,32
O:	5,67	5,49

Mit den obigen, bei den verschiedenen Temperaturen gewonnenen Resultaten erhielt somit die bereits von Kunz-Krause und Schelle gemachte Beobachtung des quantitativen Uebergangs der Cyklogallipharsäure in Cyklogallipharsäureketon-anhydrid durch bloßes Erhitzen auf 200° , und fernerhin in gleicher Weise in Cyklogallipharol durch bloßes Erhitzen auf 250° eine weitere und besonders deshalb interessante Bestätigung, weil es uns damit gelungen ist, diesen Beweis nunmehr auch an der Hand einer von der früheren abweichenden Versuchsanordnung zu erbringen.

3. Methodischer pyrolytischer Abbau der Cyklogallipharsäure.

Wie bekannt, spalten die aromatischen Oxysäuren der Benzolreihe: Salicylsäure, Protokatechusäure, Gallussäure ihre Carboxylgruppe bei geeignetem Erhitzen auf höhere Temperaturen in Form der CO_2 -Gruppe ab.

Durch die Untersuchungen des einen von uns¹⁾ wurde im Jahre 1893 an der Dioxyzimmtsäure (Kaffeesäure) und im Jahre 1898 an der o-Cumarsäure der Beweis erbracht, daß auch die Säuren der Styrolreihe „in der für die aromatischen Oxysäuren der Benzolreihe gültigen Weise, und zwar sehr leicht reagieren“, d. h. ihre Carboxylgruppe bei genau 200° in Form von CO_2 abspalten, und fernerhin, daß auch die Menge der abgespaltenen Kohlensäure den theoretisch berechneten Werten entspricht und durch Einleiten in titriertes Barytwasser quantitativ ermittelt werden kann²⁾.

¹⁾ Kunz-Krause, Beiträge zur Kenntnis der Ilex paraguayensis (Maté); dieses Archiv 231 (1893), S. 632; Ueber die sogenannte Kaffeegerbsäure (Glykosylkaffeesäure) und deren sukzessiven Abbau zu Kaffeesäure, Vinylbrenzkatechin und Brenzkatechin, B. B. 30 (1897), S. 1617.

²⁾ Kunz-Krause, dieses Archiv 236 (1898), S. 560.

Durch die früheren, an dieser Stelle veröffentlichten Untersuchungen ist bekannt, daß auch die Cyklogallipharsäure als einbasische cykliche Oxysäure das gleiche Verhalten teilt. Nachdem es sich jedoch gezeigt hatte, daß diese Säure nicht nur je nach der eingehaltenen Zersetzungstemperatur wechselnde Mengen Kohlensäure, sondern dementsprechend auch verschiedenartige Zersetzungsprodukte liefert, so erschien es interessant, den Mechanismus dieser Zersetzungsvorgänge an der Hand der quantitativen Bestimmung der bei den einzelnen Temperaturintervallen abgespaltenen Kohlensäuremengen und der Untersuchung der dabei gebildeten Zersetzungsprodukte näher zu verfolgen.

Eine derartige systematische Untersuchung der in höheren Temperaturen sich abspielenden Zersetzungsvorgänge der Cyklogallipharsäure war um so mehr geboten, als nach den von Kunz-Krause und Schelle gemachten Beobachtungen die Cyklogallipharsäure beim langsamen Erhitzen auf 200° unter Hinterlassung eines Ketoanhydrids ($C_{41}H_{70}O_3$) mit dem Schmelzpunkt 48° zunächst nur etwa die Hälfte (6,55%) der theoretischen Kohlensäuremenge abspaltet, während beim raschen Erhitzen auf 250° unter Bildung von Cyklogallipharol bzw. Cyklogallipharon ($C_{20}H_{36}O$) mit dem Schmelzpunkt 46° annähernd die theoretische Menge Kohlensäure (nach Schelle: gefunden 11,54%, berechnet 13,09% CO_2) abgespalten wird.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche umfassen das Temperaturintervall von 130 — 250° .

Zu ihrer Ausführung diente der von Kunz-Krause¹⁾ angegebene Apparat, hinsichtlich dessen Zusammensetzung und Handhabung es hier genügen möge, auf die genannte Abhandlung zu verweisen.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Cyklogallipharsäure wurde zunächst eine Stunde lang im Wassertrockenschrank etwas über ihren Schmelzpunkt (89°) erhitzt. Zur einwandfreien Durchführung der Versuche ist es erforderlich, die jeweilige Versuchstemperatur mindestens eine Stunde lang einzuhalten. Ferner empfiehlt es sich, nach Beendigung des einzelnen Versuchs noch längere Zeit einen langsamen Luftstrom durch den Apparat zu leiten, da die letzten Anteile der naturgemäß am Boden des Zersetzungsgefäßes sich ansammelnden Kohlensäure nur sehr allmählich durch den nur schwachen Luftstrom in das Barytwasser übergeführt werden.

¹⁾ Ueber das Verhalten einiger Gruppen cyklischer Verbindungen zu metallischem Natrium; dieses Archiv 236 (1898), S. 560.

Im übrigen wurden die Versuche derart geregelt, daß bei niedriger Temperatur (130—170°) ein möglichst langsamer, bei höherer Temperatur (170—250°) dagegen ein etwas lebhafterer Luftstrom durch den Apparat geleitet wurde.

Zur Technik des beobachteten Verfahrens sei noch folgendes bemerkt:

Der Absorptionsapparat wurde für jeden einzelnen Versuch mit 50 ccm Barytwasser von vorher festgestelltem Titer beschickt. Nach Beendigung des Versuches wurde das Barytwasser bis zur Klärung beiseite gestellt, in 10 ccm der klaren, mittels Pipette entnommenen Flüssigkeit der Gehalt an Baryumhydroxyd mit $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure ermittelt und auf 50 ccm Barytwasser umgerechnet. Die Differenz im Baryumgehalte des Barytwassers vor und nach dem Versuche ergab die Menge der abgespaltenen Kohlensäure.

A n a l y s e n:

I. Versuchstemperatur: 130°.

Angewandte Substanz: 0,5511 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . 0,87936 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,00859 g Ba = 0,00275 g CO₂ = 0,50% CO₂.

II. Versuchstemperatur: 140°.

Angewandte Substanz: 0,6937 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . 0,87490 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,01305 g Ba = 0,00418 g CO₂ = 0,60% CO₂.

III. Versuchstemperatur: 140°.

Angewandte Substanz: 0,4450 g.

Titer 0,80380 g Ba

Rücktitriert . . 0,79520 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,00860 g Ba = 0,00275 g CO₂ = 0,62% CO₂.

IV. Versuchstemperatur: 150°.

Angewandte Substanz: 0,8350 g.

Titer: 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . 0,80791 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,08004 g Ba = 0,02563 g CO₂ = 3,07% CO₂.

V. Versuchstemperatur: 150°.

Angewandte Substanz: 0,8471 g.

Titer 1,02707 g Ba

Rücktitriert . . 0,95837 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,06870 g Ba = 0,0220 g CO₂ = 2,60% CO₂.

VI. Versuchstemperatur: 160°.

Angewandte Substanz: 0,9362 g.

Titer: 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . 0,79177 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,09618 g Ba = 0,0308 g CO₂ = 3,29% CO₂.

VII. Versuchstemperatur: 160°.

Angewandte Substanz: 0,8593 g.

Titer 1,04767 g Ba

Rücktitriert . . 0,92058 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,12709 g Ba = 0,0407 g CO₂ = 4,74% CO₂.

VIII. Versuchstemperatur: 170°.

Angewandte Substanz: 0,8344 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . 0,74883 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,13912 g Ba = 0,04455 g CO₂ = 5,34% CO₂.

IX. Versuchstemperatur: 170°.

Angewandte Substanz: 0,8523 g.

Titer 1,04767 g Ba

Rücktitriert . . 0,89310 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,15457 g Ba = 0,0495 g CO₂ = 5,81% CO₂.

X. Versuchstemperatur: 172—175°.

Angewandte Substanz: 0,7479 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . 0,77459 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,11336 g Ba = 0,0363 g CO₂ = 4,85% CO₂.

XI. Versuchstemperatur: 175—178°.

Angewandte Substanz: 0,8523 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . 0,64922 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,23873 g Ba = 0,07645 g CO₂ = 8,97% CO₂.

XII. Versuchstemperatur: 180°.

Angewandte Substanz: 0,8953 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . 0,60456 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,28339 g Ba = 0,09075 g CO₂ = 10,14% CO₂.

XIII. Versuchstemperatur: 180°.

Angewandte Substanz: 0,7647 g.

Titer 1,04767 g Ba

Rücktitriert . . 0,80173 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,24594 g Ba = 0,07876 g CO₂ = 10,29% CO₂.

XIV. Versuchstemperatur: 190°.

Angewandte Substanz: 0,7457 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . . 0,63788 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,25007 g Ba = 0,08008 g CO₂ = 10,74% CO₂.

XV. Versuchstemperatur: 190°.

Angewandte Substanz: 0,8672 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . . 0,59803 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,28992 g Ba = 0,09284 g CO₂ = 10,70% CO₂.

XVI. Versuchstemperatur: 200°.

Angewandte Substanz: 0,7644 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . . 0,63548 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,25247 g Ba = 0,08085 g CO₂ = 10,57% CO₂.

XVII. Versuchstemperatur: 200°.

Angewandte Substanz: 0,8638 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . . 0,58910 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,29885 g Ba = 0,0957 g CO₂ = 11,08% CO₂.

XVIII. Versuchstemperatur: 200°.

Angewandte Substanz: 0,9356 g.

Titer 0,88795 g Ba

Rücktitriert . . . 0,56918 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,31877 g Ba = 0,10208 g CO₂ = 10,91% CO₂.

XIX. Versuchstemperatur: 200°.

Angewandte Substanz: 0,7938 g.

Titer 1,02707 g Ba

Rücktitriert . . . 0,74711 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,27996 g Ba = 0,08965 g CO₂ = 11,29% CO₂.

XX. Versuchstemperatur: 210°.

Angewandte Substanz: 0,4321 g.

Titer 0,77288 g Ba

Rücktitriert . . . 0,61830 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,15458 g Ba = 0,04950 g CO₂ = 11,45% CO₂.

XXI. Versuchstemperatur: 220°.

Angewandte Substanz: 0,4989 g.

Titer 0,77288 g Ba

Rücktitriert . . . 0,59254 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,18034 g Ba = 0,05775 g CO₂ = 11,58% CO₂.

XXII. Versuchstemperatur: 250°.

Angewandte Substanz: 0,5894 g.

Titer 0,77288 g Ba

Rücktitriert . . 0,55819 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,21469 g Ba = 0,06874 g CO₂ = 11,66% CO₂.

XXIII. Versuchstemperatur: 250°.

Angewandte Substanz: 0,4505 g.

Titer 0,77288 g Ba

Rücktitriert . . 0,59254 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,18034 g Ba = 0,05775 g CO₂ = 12,81% CO₂.

XXIV. Versuchstemperatur: 250°.

Angewandte Substanz: 0,5052 g.

Titer 0,77288 g Ba

Rücktitriert . . 0,56678 g Ba

Durch CO₂ gesättigt: 0,20610 g Ba = 0,06599 g CO₂ = 13,06% CO₂.**Zusammenstellung der beim pyrolytischen Abbau der Cyklogallpharsäure zwischen 130—250° erhaltenen Ergebnisse.**

Temperatur	An-gewandte Substanz	Abge-spaltene CO ₂	CO ₂ in Proz.	FeCl ₃ -Reaktion	Schmp.	Farbe
I. 130°	0,5511	0,00275	0,50	blauviolett	88°	weiß
II. } 140°	0,6937	0,00418	0,60	"	87,5°	"
III. } 140°	0,4450	0,00275	0,62	"	87,5°	"
IV. } 150°	0,8350	0,02563	3,07	schmutzig blauviolett	81°	gelb
V. } 150°	0,8471	0,02200	2,60	"	81°	"
VI. } 160°	0,9362	0,03080	3,29	"	80,5°	"
VII. } 160°	0,8593	0,04070	4,74	"	80,5°	"
VIII. } 170°	0,8344	0,04455	5,34	bräunlich bis violett	40°(-79°)	"
IX. } 170°	0,8523	0,04950	5,81	"	40°(-79°)	"
X. 172—175°	0,7479	0,03630	4,85	"	40°(-79°)	"
XI. 175—178°	0,8523	0,07645	8,97	"	39—42°	braun
XII. } 180°	0,8953	0,09075	10,14	0	39—42°	"
XIII. } 180°	0,7647	0,07876	10,29	0	39—42°	"
XIV. } 190°	0,7457	0,08008	10,74	0	39—42°	"
XV. } 190°	0,8672	0,09284	10,70	0	39—42°	"
XVI. } 200°	0,7644	0,08085	10,57	0	39—42°	"
XVII. } 200°	0,8638	0,09570	11,08	0	39—42°	"
XVIII. } 200°	0,9356	0,10208	10,91	0	39—42°	"
XIX. } 200°	0,7938	0,08965	11,29	0	39—42°	"
XX. 210°	0,4321	0,04950	11,45	0	38—42°	"
XXI. 220°	0,4989	0,05775	11,58	0	38—42°	"
XXII. } 250°	0,5894	0,06874	11,66	0	38—42°	dunkel-braun
XXIII. } 250°	0,4505	0,05775	12,81	0	38—42°	"
XXIV. } 250°	0,5052	0,06599	13,06	0	38—42°	"

Kurvenverlauf der Schmelzpunkte.

Kurvenverlauf der Kohlensäureabspaltung.

Wie aus obigem Kurvenverlauf der Schmelzpunkte und der Kohlensäureabspaltung hervorgeht, darf die Umlagerung der Cyklogallipharsäure zu Cyklogallipharsäureketoanhydrid bei 175° als beendet gelten. Während der Schmelzpunkt in dem Intervall von 170 — 175° unvermittelt rasch auf 40° fällt, steigt die Menge der abgespaltenen Kohlensäure von 175 — 180° plötzlich um etwa 100% der bis zu 170° abgespaltenen Menge.

Nach den vorstehend mitgeteilten Analysen und deren tabellarischen Zusammenstellungen¹⁾ beginnt die Abspaltung von Kohlensäure, wenn auch zunächst nur erst in geringer Menge, beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 130° . Der Schmelzpunkt des im Zersetzungsgefäß zurückbleibenden Körpers sinkt dabei auf 88° . Unter allmählicher Steigerung erreicht die Menge der abgespaltenen Kohlensäure bei 170° bereits den Betrag von 5—6%.

Während der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes bei 160° (mit $80,5^{\circ}$) demjenigen der Cyklogallipharsäure (89°) noch sehr nahe liegt, sinkt er für das von 170° ab entstehende Produkt unvermittelt auf etwa 40° . Die bei 175° noch wahrnehmbare Eisenchloridreaktion des Reaktionsproduktes verschwindet bei 180° völlig. Der Uebergang der Cyklogallipharsäure zu dem Cyklogallipharsäureketoanhydrid, dessen Entstehung eine CO_2 -Abgabe von 6,55% erfordern würde, vollzieht sich sonach in dem Temperaturintervall von 170 — 175° . Bei höherem Erhitzen bis auf 178° steigt die Menge der abgespaltenen Kohlensäure dann um weitere 3%. Gleichzeitig nehmen nunmehr die im Zersetzungsgefäß zurückbleibenden Produkte eine braune Färbung an. Bei 250° (vergl. Analyse XXIV) wird der Höchstwert an abgespaltenem Kohlendioxyd mit 13,06% erreicht: ein Wert, der dem nach der Theorie zu erwartenden fast gleichkommt.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3 - \text{CO}_2$:
Abgespaltene CO_2 :	13,06	13,09%

Früher schon war bei diesen Versuchen die Beobachtung gemacht worden, daß dabei ein Körper in schönen, haarfeinen Nadeln nach den kälteren Teilen des Zersetzungsgefäßes sublimiert. Dieses Produkt besteht nach unseren neuerlichen Feststellungen

¹⁾ Eine Anzahl der angeführten Analysen wurde durch meinen früheren Assistenten, Herrn Anstaltsapotheker R. Richter, Großschweidnitz bei Löbau, ausgeführt, dessen Mitarbeit an diesen mühsamen Bestimmungen hier noch dankend gedacht sei.

lediglich aus Cyklogallipharol; denn es besaß nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 46° .

Die der Theorie entsprechenden oder doch ihr nahekommenden Werte der Analysen XXIII und XXIV konnten nur dadurch erhalten werden, daß das Zersetzungsgefäß vollständig in die Heizflüssigkeit eingesenkt wurde.

Beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure im Oelbade auf Temperaturen über 250° entweichen anfangs cumolartig riechende Kohlenwasserstoffe; höher erhitzt tritt völlige Zersetzung der Cyklogallipharsäure in flüchtige Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd ein.

Die Ergebnisse der in den letzten drei Mitteilungen¹⁾ bekannt gegebenen Untersuchungen über die Abbauprodukte der Cyklogallipharsäure lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Konzentrierte Schwefelsäure ist sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auf dem Wasserbade ohne Einwirkung auf Cyklogallipharsäure.

2. Beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 125 — 130° entsteht Cyklogallipharsäureketoanhydrid:

während beim Erhitzen auf 180° Cyklogallipharol

bezw. Cyklogallipharon

gebildet wird.

Beim Erhitzen über 180° tritt zunächst Verharzung, über 200° schließlich Verkohlung ein.

3. Die Bildung einer Sulfonsäure bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Cyklogallipharsäure findet nicht statt.

4. Bei der trockenen Destillation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumbisulfat entsteht neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Acrolein in der Hauptsache Cyklogallipharol; neben diesem konnte in geringen Mengen ein

¹⁾ Dieses Archiv 248 (1910), S. 294, 398; vergleiche auch dieses Archiv 242 (1904), S. 287; 245 (1907), S. 28.

Phenol erhalten werden, das voraussichtlich identisch ist mit dem 1—3—4 (m-) Xylenol:

5. Die Cyklogallipharsäure erleidet durch Ferrichlorid in alkoholischer Lösung weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auf dem Wasserbade eine Veränderung.

6. Chromsäure führt die Cyklogallipharsäure in harzartige Produkte über.

7. Wasserstoffsuperoxyd ist auf die alkoholische Lösung der Cyklogallipharsäure ohne nachweisbare Einwirkung.

Bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung ist der Verlauf der Reaktion von der Dauer der Einwirkung und der Menge des verwendeten Oxydationsmittels abhängig.

Bei gelinder Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wird aus dem Molekül der Cyklogallipharsäure lediglich ein $\text{=C=C-C}\equiv$

Komplex in Form von Acrolein: $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{H}$ abgespalten und die Cyklogallipharsäure infolgedessen zu Cyklomesogallipharsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ abgebaut.

Eine länger fortgesetzte und damit tiefer greifende Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes bedingt dagegen einen weiteren Abbau der Cyklogallipharsäure, wobei an Stelle der als Zwischenstufe des Abbaues der Cyklogallipharsäure auftretenden Cyklomesogallipharsäure:

und N.-Buttersäure entstehen.

8. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cyklogallipharsäure in alkalischer Lösung entstehen

1. Gallipinsäure: eine neue Tetradeacylsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ mit dem Schmelzpunkt 49° ,

2. Gallipharsäure: eine Hexadeacylsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ mit dem Schmelzpunkt $57,5^\circ$,

3. Polycyklopharsäure: $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_5$ mit dem Schmelzpunkt 35° ,

4. rotes harzartiges Resocyklopharol: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$ mit dem Schmelzpunkt 93° ;

ferner treten als Nebenprodukte N.-Buttersäure, Oxalsäure und Glycerin auf.

9. Die Gallipharsäure bildet neben neutralen Salzen auch saure Salze.

Untersucht wurden folgende Salze:

1. das neutrale Kaliumsalz . $C_{16}H_{31}O_2K$
2. das saure Kaliumsalz . . . $C_{16}H_{31}O_2K \cdot C_{16}H_{32}O_2$
3. das neutrale Natriumsalz $C_{16}H_{31}O_2Na$
4. das neutrale Baryumsalz $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$
5. das saure Baryumsalz . . . $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$
6. das neutrale Calciumsalz . $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca$
7. das saure Calciumsalz . . . $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$
8. das neutrale Cadmiumsalz $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cd$
9. das saure Cadmiumsalz . $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cd \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$
10. das neutrale Silbersalz . . $C_{16}H_{31}O_2Ag$
11. das saure Silbersalz $2 C_{16}H_{31}O_2Ag \cdot C_{16}H_{32}O_2$
12. das neutrale Kupfersalz . $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu$
13. das saure Kupfersalz . . . $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu \cdot C_{16}H_{32}O_2$
14. das neutrale Eisensalz . . $(C_{16}H_{31}O_2)_3Fe$
15. das Bleisalz 10 $(C_{16}H_{31}O_2)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$.

10. Der systematisch durchgeführte pyrolytische Abbau der Cyklogallipharsäure hat ergeben, daß deren Uebergang in Cyklogallipharsäureketoanhydrid

in dem Temperaturintervall von 170—175° vor sich geht, und daß das zweite Spaltungsprodukt: Cyklogallipharol bzw. Cyklogallipharon $C_{20}H_{36}O$ bei Temperaturen von 180 bis 250° entsteht.

Beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf Temperaturen über 250° entweichen anfangs cumolartig riechende Kohlenwasserstoffe; höher erhitzt, tritt völlige Zersetzung der Cyklogallipharsäure in flüchtige Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd ein.

Die Untersuchung der Cyklogallipharsäure wird fortgesetzt.

Dresden, im November 1910.