

2. Über die Cyklogallipharsäure;

eine neue, in den Galläpfeln vorkommende,
cyklische Fettsäure;¹⁾

von

Hermann Kunz-Krause und Paul Schelle.

Zur Reindarstellung der Cyklogallipharsäure wurde das in der vorhergehenden Mitteilung erwähnte Rohextrakt in Eisessig gelöst; wobei nur die Säure in Lösung geht. Aus der vom ungelöst bleibenden Chlorophyll abfiltrierten Lösung scheidet sich die Säure in Kristallen aus, welche jedoch noch Essigsäure enthalten. Diese letztere scheint darin die Rolle des Kristallwassers zu spielen, denn die Kristalle geben bei längerem Liegen an der Luft fast alle Essigsäure wieder ab.

Die meist noch schwach gefärbten Kristalle wurden zur Entfernung der letzten Spuren Farbstoff in Alkohol gelöst und längere Zeit bei ca. 30° mit Tierkohle digeriert.

Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert die Substanz in Form kleiner, glänzender, zu Bündeln vereinigter Prismen aus. Am geeignetsten zur Gewinnung schöner Kristallisationen erwies sich jedoch Petroläther, aus welcher Lösung der Körper in atlasglänzenden, zu kleinen Schuppen vereinigten und fettig anzufühlenden Prismen erhalten wird.

Die Substanz ist völlig unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Eisessig.

Die alkoholische Lösung zeigt deutlich saure Reaktion. Auf Zusatz von Wasser fällt daraus die Cyklogallipharsäure in weißen Flocken wieder aus, welche auf Zusatz von wenig Alkali leicht von neuem in Lösung gebracht werden können. Ebenso wird der Körper von wäßriger Kali- bzw. Natron-

¹⁾ Auszug aus: Paul Schelle: Beiträge zur Kenntnis der chemischen Bestandteile der Eichengallen. Über die Cyklogallipharsäure, eine neue, in den Galläpfeln vorkommende cyklische Fettsäure. Dissertation, Basel 1903, auf welche für eingehendere Orientierung hiermit verwiesen sei.

H. Kunz-Krause.

lauge, und von Ammoniak zu neutral reagierenden Flüssigkeiten gelöst. Die neutralen Alkalisalze wurden derart gewonnen, daß die betreffende wäßrige Alkalilösung mit einem Überschuß der Säure digeriert und von dem ungelöst gebliebenen Säureanteile nach dem Erkalten durch Filtration getrennt wurde. Alle diese Lösungen schäumen beim Schütteln stark und erstarren bei genügender Konzentration zu seifenleimähnlichen Gallerten. Säuren scheiden daraus die Verbindung mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder aus.

Die alkoholische Lösung hinterläßt auf Filtrierpapier nach Verdunsten des Lösungsmittels einen nicht verschwindenden Fleck. Die Verbindung teilt hiernach insoweit die Eigenschaften der eigentlichen, d. h. aliphatischen Fettsäuren.

In den wäßrigen, neutral reagierenden Lösungen der Alkalisalze der Cyklogallipharsäure bewirken die Salze der alkalischen Erd- wie der Schwermetalle charakteristische, meist farblose Fällungen.

Von besonderem Interesse ist jedoch das Verhalten der Cyklogallipharsäure zu Ferrichlorid.

Versetzt man die neutrale, wäßrige Lösung eines Alkalisalzes der Säure mit Ferrichlorid, so entsteht ein blaugefärbter Niederschlag, welcher von Alkohol zu einer schön blauviolett gefärbten Flüssigkeit gelöst wird.

Ebenso nimmt die alkoholische Lösung der freien Säure auf Zusatz einer Spur Ferrichlorid sofort eine intensiv blauviolette Färbung an. Durch dieses Verhalten sind nun aber bekanntlich gewisse cyklische, d. h. aromatische Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe, und zwar meist in Ortho-Stellung¹⁾ enthalten, charakterisiert.

Hierdurch erschien aber die Gegenwart eines analog zusammengesetzten cyklischen Atomkomplexes neben einem durch das im vorhergehenden mitgeteilte sonstige Verhalten angedeuteten aliphatischen Kerne im Molekül der Cyklogallipharsäure mehr als wahrscheinlich.

Der weitere Vergleich der Cyklogallipharsäure mit den

¹⁾ Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, S. 66 u. fg.

von Knoevenagel¹⁾ synthetisch gewonnenen Verbindungen zeigt nun aber weiterhin, daß für dieselben nicht nur eine Konstitutionsanalogie in der oben angedeuteten Richtung angenommen werden darf, sondern daß dieselbe, wenigstens bei einigen der von Knoevenagel künstlich dargestellten Verbindungen, durch die gleichen bzw. ähnliche Farbenreaktionen mit Ferrichlorid, wie auch durch ein analoges Verhalten — so unter anderem beim Erhitzen — zum Ausdruck kommt.

Charakteristisch ist ferner auch das Verhalten der Cyklogallipharsäure zu konzentrierter Schwefelsäure. Dieselbe löst sich darin nach Art der cyklischen Verbindungen farblos und unter Bildung einer auch in Wasser löslichen Sulfosäure.

Die Cyklogallipharsäure schmilzt im Kapillarröhrchen glatt bei 89° zu einer farblosen Flüssigkeit und auch beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt tritt unterhalb 200° anscheinend keine Zersetzung ein. Der Erstarrungspunkt liegt — als Mittel aus mehreren Beobachtungen — bei 64°—65°.

Beim Erhitzen im trockenen Probirröhrchen entweichen anfangs aromatisch riechende, leicht entzündliche Dämpfe. Bei stärkerem Erhitzen, besonders unter Zusatz von Kaliumbisulfat, tritt ein intensiver Geruch nach Acrolein auf.

Dieses Auftreten von Acrolein führte zunächst zu der Vermutung, daß der aliphatische Komplex eine den aliphatischen Triglyceriden, d. h. wirklichen Fetten analoge Konstitution besitzen könnte: eine Annahme, die jedoch dadurch widerlegt wird, daß es weder in wäßriger, noch in alkoholischer Lösung durch bloße Verseifung möglich war, Glycerin aus dem Molekül der Säure abzuspalten, bzw. nachzuweisen.

Der aliphatische Komplex der Säure enthält sonach weder einen in wäßriger, noch einen in alkoholischer Lösung verseifbaren, nach Art der Glyceride konstituierten Rest.

Da hiernach das beobachtete Acrolein nicht einem vorhandenen Glycerinrest entstammen kann, so dürfte die hier zunächst in Frage kommende pyrogene Entstehung dieses Spaltungsproduktes voraussichtlich auf die Anwesenheit einer C-CH=CH-Gruppe im Molekül der Säure zurückzuführen

¹⁾ Knoevenagel, Ann. Chem. 288 (1896), 334.

sein: eine Annahme, für welche unter anderem auch die Additionsfähigkeit der Cyklogallipharsäure für Bromwasserstoff und Jod, wie auch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel spricht.

Zur weiteren Charakterisierung der Cyklogallipharsäure mögen hier noch nachstehende Reaktionen eine Stelle finden:

1. Bromwasser wird durch die alkoholische Lösung der Säure entfärbt, und nach kurzer Zeit bildet sich ein kristallinischer, weißer Niederschlag.

2. Kaliumpermanganatlösung wird durch die schwach alkalische, wäßrige Lösung der Säure schon bei gelindem Erwärmen entfärbt.

3. Konzentrierte Salpetersäure färbt die Säure unter Stickoxydentwicklung gelb.

4. Mit konzentrierter Schwefelsäure (1,84) und verdünnter Jodlösung tritt keine Färbung ein. (Reaktion von Gilson.¹⁾)

5. In Chloroform gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, tritt keine Färbung auf. (Cholesterinreaktion.)

6. Die Lösung in Essigsäureanhydrid nimmt auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erst nach längerer Zeit eine grüne Färbung an (Liebermanns Cholesterinreaktion).

Zur Elementaranalyse wurde die über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknete Säure verwendet. Die Substanz enthält kein Kristallwasser und ist stickstofffrei. Die Verbrennung erfolgte im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd.

- I. 0,2753 g lieferten 0,7560 g CO₂ und 0,2623 g H₂O.
 II. 0,2760 g lieferten 0,7579 g CO₂ und 0,2660 g H₂O.
 III. 0,2495 g lieferten 0,6858 g CO₂ und 0,2440 g H₂O.

	Berechnet für:	Gefunden:			
	C ₂₁ H ₃₆ O ₃ = 336:	I.	II.	III.	Mittel
C	75,00	74,90	74,89	74,94	74,91
H	10,71	10,58	10,69	10,82	10,69
O	14,29	14,52	14,42	14,24	14,39.

Obige Formel C₂₁H₃₆O₃ entspricht nach den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung mittels der Raoult-Beck-

¹⁾ Flückiger, Arch. Pharm. 228 (1890), 690.

mannschen Methode¹⁾ zugleich der wirklichen Molekulargröße der Verbindung.

Als Lösungsmittel war nur Phenol verwendbar, da sowohl aus Benzol, wie aus Eisessig die Substanz schon vor dem Erstarren des Lösungsmittels spontan auskristallisiert, so daß die mit diesen Lösungsmitteln beobachteten Werte untereinander bedeutende Abweichungen zeigten.

Die Bestimmung in Phenol lieferte folgende Werte:

Angewandte Menge Phenol	20,4590 g
Angewandte Menge Substanz	0,1950 g.
Prozentgehalt der Lösung	0,9531
Erstarrungspunkt des Phenols (Mittel aus 3 Ablesungen):	4,460
Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 4 Ablesungen):	4,680
Depression:	0,220.

Hieraus ergibt sich für das Molekulargewicht:

$$M = C \cdot \frac{P}{t} = 76 \cdot \frac{0,9531}{0,220} = 329,2.$$

Berechnet:	Gefunden:
336	329,2.

Eine weitere Bestätigung der berechneten Formel ergab sich aus der Analyse des Silbersalzes. Dasselbe wird erhalten durch Umsetzen der neutralen Lösung des Kaliumsalzes mit der äquimolekularen Menge wäßriger Silbernitratlösung. Es stellt ein weißes, lichtempfindliches, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar.

I. 0,5250 g hinterließen 0,1263 g Ag.

II. 0,2576 g lieferten 0,0616 g Ag.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{21}H_{38}O_8Ag$:	I.	II.	Mittel
Ag 24,36	24,05	23,91	23,98.

III. 0,2175 g lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom

0,4529 g CO_2 = 56,78 % C

0,1555 g H_2O = 7,94 % H,

und als Rückstand im Schiffchen:

0,0525 g Ag = 24,14 % Ag.

¹⁾ Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, III, 324.

392 Kunz-Krause u. Schelle: Cyklogallipharsäure.

	Berechnet für $C_{21}H_{35}O_3Ag$:	Gefunden:
C	56,89	56,78 %
H	7,90	7,94 „
Ag	24,36	24,14 „.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit des Mol.-Gew. lieferte die Bestimmung die Acidität der Cyklogallipharsäure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge nach der Restmethode.

0,6150 g der Säure, in 5 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge verseift. Zum Zurücktitrieren des Alkaliüberschusses wurden unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator 6,7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure gebraucht. Demnach waren zur Sättigung obiger 0,6150 g Säure 0,04209 g metallisches Natrium erforderlich.

Da nun die Cyklogallipharsäure, wie sich aus der Analyse des Silbersalzes ergibt, zu den einbasischen Säuren gehört, so berechnet sich das Molekulargewicht gemäß der Gleichung:

$$0,04209 : 0,6150 = 23 : M \quad M = 336.$$

Berechnet:	Gefunden:
336	336.

Analog dem Silbersalz entsteht das Calciumsalz der Säure durch Fällung der neutralen Lösung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge Calciumchlorid. Dasselbe bildet einen weißen, in Alkohol löslichen, amorphen Niederschlag, und nach dem Trocknen ein ebensolches Pulver. Dasselbe enthält kein Kristallwasser.

0,3201 g gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure

$$0,0605 \text{ g } CaSO_4 = 5,55 \% \text{ Ca.}$$

	Berechnet für $(C_{21}H_{35}O_3)_2Ca$:	Gefunden:
Ca	5,63	5,55 %.

Mit dem Nachweis einer Carboxylgruppe ist derart für zwei der im Molekül der Cyklogallipharsäure vorhandenen Sauerstoffatome die Art der Bindung einwandfrei erwiesen.

Hinsichtlich des letzten Sauerstoffatoms lag es angesichts der oben erwähnten charakteristischen Ferrichloridreaktion nahe, in erster Linie an die Gegenwart einer Hydroxylgruppe zu denken, für welche denn auch durch Gewinnung eines Monoacetylderivates der experimentelle Beweis erbracht werden konnte.

Demgemäß ergab denn auch die der Vollständigkeit halber nach der Methode von Zeisel¹⁾ ausgeführte Prüfung auf eine etwa vorhandene Alkoxygruppe ein negatives Resultat.

Eine Alkoxygruppe ist sonach in der Säure nicht vorhanden.

Acylderivate der Cyklogallipharsäure.

Von solchen wurde die Darstellung des Acetyl- und Benzoylderivates versucht.

1. Acetylderivat. — Die zunächst versuchte Acetylierung der Cyklogallipharsäure nach dem von Liebermann²⁾ angegebenen Verfahren lieferte selbst nach dreistündigem Kochen von 3 g Säure mit 10 g Essigsäureanhydrid und 5 g entwässertem Natriumacetat lediglich die schon eingangs erwähnte molekulare Verbindung von Cyklogalliphar-Essigsäure.

Anders gestalteten sich dagegen die Verhältnisse, als 3 g Säure mit 6 g Essigsäureanhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat während 3 Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt wurden.

Das Reaktionsprodukt scheidet sich beim Eingießen in Wasser in Form eines braungefärbten Öls ab. Zur völligen Entfernung des Essigsäureanhydrids wird dasselbe einige Stunden mit Wasser erwärmt und der wäßrigen Flüssigkeit nach dem Erkalten der Körper mit Äther entzogen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium hinterbleibt bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung eine braune, kristallinische Masse, aus deren mit Tierkohle entfärbter alkoholischer Lösung die reine Verbindung in weißen, langen Prismen mit dem Schmelzp. 71° kristallisiert.

Die alkoholische Lösung dieses Reaktionsproduktes gibt zum Unterschied von der Säure mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion mehr.

In verdünnten Alkalien ist der Körper vollkommen löslich.

Die Verbrennung des bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Derivates mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ergab folgende Werte:

¹⁾ Zeisel, Monatshefte f. Chem. 6 (1885), 989.

²⁾ Liebermann, Ber. 20 (1887), 1982.

- I. 0,2031 g lieferten 0,5426 g CO₂ und 0,1855 g H₂O.
 II. 0,1462 g lieferten 0,3904 g CO₂ und 0,1338 g H₂O.

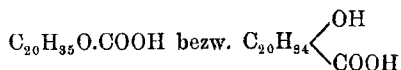
Berechnet für		Gefunden:		
C ₂₁ H ₃₅ (C ₂ H ₃ O)O ₃ :		I.	II.	Mittel
C	73,01	72,86	72,82	72,84 %
H	10,05	10,14	10,16	10,15 „.

Diese Werte erhielten eine weitere Bestätigung durch die Analyse des Silbersalzes, welches auf Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung des Natriumsalzes als weißer, amorpher, lichtempfindlicher Niederschlag erhalten wird.

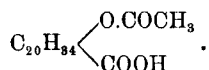
- I. 0,3400 g hinterließen beim Glühen 0,0749 g Ag.
 II. 0,1896 g hinterließen beim Glühen 0,0416 g Ag.

Berechnet für		Gefunden:		
C ₂₁ H ₃₄ (C ₂ H ₃ O)O ₃ . Ag:		I.	II.	Mittel
Ag	22,29	22,02	21,94	21,98 %.

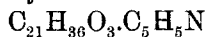
Hiernach lag in diesem Reaktionsprodukt tatsächlich das Monoacetylderivat der Cyklogallipharsäure vor. — Da dieser Befund zugleich den experimentellen Nachweis der Gegenwart einer Hydroxylgruppe im Molekül der Säure einschließt, so ergeben sich für die Säure C₂₁H₃₆O₃ nunmehr die partiell aufgelösten Formeln:



und damit für die Monoacetylcyklogallipharsäure der Ausdruck:



2. Benzoylderivat. — Der Versuch, zu einem dem Acetylderivat entsprechenden Benzoylderivat zu gelangen, führte weder nach der Methode von Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid und 10prozent. Natronlauge, noch nach dem von Einhorn empfohlenen Verfahren der Benzoylierung in Pyridin zum Ziele. Im ersteren Falle entsteht ein weicher, salbenartiger Körper, der auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen war; bei der Benzoylierung in Pyridin hingegen lediglich eine äquimolekulare Verbindung von Cyklogallipharsäure mit Pyridin:



mit dem Schmelzp. 80°.

Ester der Cyklogallipharsäure.

Der Versuch, nach der besonders bei cyklischen Säuren anwendbaren Methode durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Äthyl zu ersetzen, war erfolglos.

Dagegen gelang die Gewinnung des Äthylesters durch Behandeln der absolut äthylalkoholischen Lösung der Säure mit Kaliumhydroxyd und Jodäthyl, indem 6,7 g Säure (1 Mol.) mit 2,24 g Kaliumhydroxyd (2 Mol.), 60 ccm absolutem Äthylalkohol und 6,3 g Jodäthyl (2 Mol.) in einem geräumigen Rundkolben während 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Da das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumjodid mit Eisenchlorid noch eine violette Färbung gab, andererseits aber gerade nach dieser Methode die Möglichkeit des Ersatzes beider Hydroxylwasserstoffatome zu erwarten war, so wurde nochmals Kaliumhydroxyd und Jodäthyl in obigen Mengenverhältnissen zugegeben und abermals während 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Auch nach dieser weiteren Behandlung gab jedoch die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid nach wie vor Violettanfärbung. Wird die nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Alkohols hinterbleibende Flüssigkeit in kaltes Wasser eingegossen, so scheidet sich ein farbloses, auf der Oberfläche schwimmendes Öl ab, welches in einer Kältemischung alsbald kristallinisch erstarrt. Aus Äther scheidet sich der Körper in Form prächtig glänzender, langer, weißer Nadeln ab. Schöner noch kristallisiert der gewonnene Ester aus Petroläther. Außerdem ist derselbe noch löslich in Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff.

Zur Prüfung auf vollständige Veresterung wurde ein Teil des Reaktionsproduktes einige Minuten lang mit wäßriger Kalilauge erwärmt. Es trat hierbei keine Lösung ein. Der Ester schmilzt glatt bei 37°. In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid, wie mit der freien Säure, eine violette Färbung. — Hiernach ist anzunehmen, daß auch nach diesem Verfahren lediglich eine Veresterung des Hydroxyls der Carboxylgruppe erreicht wird, da in der Regel mit dem Übergange der Hydr-

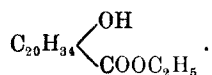
oxylgruppen in Alkoxy! bzw. Aroxy! auch die spezifischen Eisenchlorid-Reaktionen der aromatischen, hydroxylierten Verbindungen verschwinden.

Die Verbrennung des Esters mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ergab folgende Werte:

- I. 0,2512 g lieferten 0,6993 g CO_2 und 0,2458 g H_2O .
 II. 0,2570 g lieferten 0,7156 g CO_2 und 0,2550 g H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:		
	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_8$:	I.	II.	Mittel
C	75,82	75,92	75,93	75,925 %
H	10,98	10,87	11,02	10,945 „
O	13,20	13,21	13,05	13,130 „

Diese Prozentzahlen stimmen sonach überein mit denjenigen des Äthylesters der Cyklogallipharsäure:



Halogenderivate der Cyklogallipharsäure.

Gelegentlich der Vorversuche wurde bereits die Beobachtung gemacht, daß die Cyklogallipharsäure imstande ist, Jod zu addieren und Bromwasser zu entfärben.

Da dieselbe hiernach als eine ungesättigte Säure charakterisiert ist, so durfte aus dem Studium des quantitativen Verlaufes zunächst nach der zuerst von Hübl¹⁾ angewandten Methode der Jodaddition ein weiterer Aufschluß über die Zahl der eventuell vorhandenen doppelten Bindungen erwartet werden.

Eine Lösung von 0,2775 g Cyklogallipharsäure in 30 ccm Chloroform wurde mit 20 ccm Jodlösung versetzt; diese Mischung wurde in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase 2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln beiseite gestellt und alsdann nach Zugabe von 1 g Jodkalium und Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ -norm. Natriumthiosulfatlösung auf Entfärbung titriert.

Titer der Jodlösung:

20 ccm = 37 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat.

¹⁾ Dinglers Polytechn. Journ. 253 (1884), 281.

Zum Zurücktitrieren verbraucht 20,1 cem $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat. Sonach durch die Säure gebunden:

$$37 - 20,1 = 16,9 \text{ cem } \frac{1}{10}\text{-norm. Natriumthiosulfatlösung} \\ = 0,21463 \text{ g} = 77,34 \% \text{ Jod.}$$

Für die Cyklogallipharsäure ergibt sich sonach als Jodzahl der Wert 77,34.

Da nun das Molekulargewicht der Säure = 336 gefunden wurde, so folgt hieraus, daß dieselbe 2 Atome Jod zu addieren vermag.

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{O}_3$:	Gefunden:
75,59	77,34 %.

Hieraus folgt dann weiterhin, daß die Cyklogallipharsäure, und zwar in einem aliphatischen Molekularkomplexe, eine doppelte Bindung enthält.

Auch in dem vorliegenden Falle ist genaues Einhalten der angegebenen Versuchsdauer (2 Stunden), wie Abschluß des direkten Lichtes während der Einwirkung der Jodlösung von bedingendem Einfluß auf das Endergebnis.

Im Anschluß hieran wurde dann weiterhin auch das Verhalten der Säure zu Brom untersucht. Da, wie bereits erwähnt, eine alkoholische Lösung der Säure Bromwasser sofort entfärbt, so wurde eine solche so lange mit konzentriertem Bromwasser versetzt, bis bleibende Gelbfärbung eintrat. Während der Reaktion muß gut gekühlt und ab und zu Alkohol zugegeben werden, damit das Bromderivat in Lösung bleibt. Aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln aus. Das bis zum Verschwinden der durch die nebenbei entstehende Bromwasserstoffsäure bedingten sauren Reaktion ausgewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt wird hierauf mit Alkohol aufgenommen. Aus letzterer Lösung scheidet sich dasselbe in kleinen, mattglänzenden Prismen aus, welche glatt bei 61° schmelzen.

In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid die mehrerwähnte violette Färbung.

In dem Reaktionsprodukt ist sonach die Hydroxylgruppe, neben dieser aber auch die Carboxylgruppe unverändert erhalten. Der Körper ist in Alkohol, Äther, Chloroform usw. und außerdem in Alkalien löslich.

Die nach der Methode von Carius¹⁾ ausgeführten Brombestimmungen lieferten folgende Werte:

¹⁾ Carius, Ber. 3 (1870), 697 und Ann. Chem. 136 (1865), 129.

I. 0,2936 g der über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz lieferten 0,2908 g AgBr.

II. 0,3155 g lieferten 0,3120 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{21}H_{34}Br_2O_3$: $C_{21}H_{34}Br_2O_3 \cdot HBr$:		I.	II.
Br	32,35	42,15	42,11 %.
	41,70		

Bei der Wiederholung des Versuchs und auch bei der Bromierung des Natriumsalzes wurden die gleichen Werte erhalten.

Die Reaktion verläuft sonach augenscheinlich derart, daß zunächst ein im cyclisch konstituierten Teile des Moleküls durch Substitution bromiertes Derivat entsteht und hierauf der dabei sekundär gebildete Bromwasserstoff durch Anlagerung in die Verbindung eintritt.

Zur Bromierung des Äthylesters wird eine Lösung von 3 g des Esters in 50 ccm Alkohol so lange — gegen Ende der Reaktion unter Erwärmung auf dem Wasserbade — mit alkoholischer Bromlösung versetzt, bis bleibende Gelbfärbung eintritt. Auf Zusatz des dreifachen Volumens Wasser scheidet sich nach dem Erkalten der bromierte Äthylester in Form farbloser, mikrokristallinischer Nadeln aus, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol kleine, farblose Prismen mit dem Schmelzp. 46° bilden.

Die Ausbeute betrug 4,2 g.

Die in der vorerwähnten Weise ausgeführte Brombestimmung ergab folgende Werte:

I. 0,2730 g lieferten 0,1960 g AgBr.

II. 0,2955 g lieferten 0,2116 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{21}H_{38}Br_2(C_2H_5)_2O_3$:		I.	II.	Mittel
Br	30,65	30,56	30,48	30,52 %.

Nitroderivate der Cyklogallipharsäure.

Salpetersäure wirkt auf Cyklogallipharsäure sehr heftig und unter Bildung stickstoffhaltiger, intensiv gelb gefärbter Produkte ein.

200 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,410 werden auf dem Fletscherofen erwärmt und allmählich 10 g der Säure in kleinen Portionen zugegeben.

Nachdem die Entwicklung nitroser Dämpfe aufgehört hat, wird das Reaktionsprodukt in die vierfache Menge durch Eis gekühltes Wasser unter Umrühren eingetragen, wobei sich der gebildete Nitrokörper in gelben Flocken abscheidet. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist nur schwach gelblich gefärbt. Nach dem Aussüßen und Trocknen über Schwefelsäure stellt das Reaktionsprodukt eine hellgelbe, sich fettig anfühlende Masse vom Schmelzp. 54° dar.

Die Ausbeute betrug 12,5 g.

Das Produkt ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol. In verdünnter Kalilauge löst sich das rohe Nitroderivat leicht und mit roter Färbung auf. Ebenso in verdünntem Ammoniak. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich beim Stehen die Ammoniumverbindung des Nitrokörpers in goldgelben, nadelförmigen Kristallen leicht ab.

In der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes erzeugen die Salze der alkalischen Erd- wie der Schwermetalle folgende, charakteristisch gefärbte Niederschläge:

gelblichweiß: Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Bleiacetat, Mercurichlorid;

grün: Kupfersulfat;

purpurrot: Ferrichlorid;

gelbbraun: Silbernitrat;

rotbraun: Baryumchlorid.

Das Rohprodukt ist noch kein einheitlicher Körper. Durch Umkristallisieren aus Alkohol gelingt es, daraus zwei nach Farbe, wie Kristallform voneinander unterscheidbare Produkte zu isolieren.

Das α -Nitroderivat, welches sich am Rande der Kristallisierschale ausgeschieden hatte, bildet prismatische, fast farblose, gut ausgebildete Nadeln mit dem Schmelzp. $63,5^{\circ}$.

Das β -Nitroderivat, welches den Boden der Kristallisierschale bedeckte, kristallisiert in gelblich-roten, zu blumenkohlartigen Massen vereinigten Blättchen mit dem Schmelzp. $59,5^{\circ}$.

Die Trennung der beiden Kristallisationen auf mechanischem Wege gelang leicht, da die letztere Kristallform in größerer Menge vorhanden war.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung ist es dann auch

gelingen, die Bedingungen festzustellen, welche zur ausschließlichen Entstehung des einen oder des anderen Derivates führen.

Das α -Derivat entsteht vorzugsweise beim Eintragen der Cyklogallipharsäure in konzentrierte, kochende Salpetersäure und Eindampfen des Reaktionsproduktes, während das β -Derivat bei Verwendung rauchender Salpetersäure und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser erhalten wird. Beide Derivate vermögen noch Salze zu bilden.

Die Möglichkeit einer Trennung der beiden Körper ist fernerhin, außer durch fraktionierte Kristallisation, in der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze gegeben.

Versetzt man das aus dem ursprünglichen, beide Derivate enthaltenden Reaktionsprodukte dargestellte Gemisch der Kaliumsalze in wäßriger Lösung mit Baryumchlorid, so entsteht ein rotbrauner, auch in Alkohol unlöslicher Niederschlag, während die darüber befindliche Lösung hellgelb gefärbt erscheint.

Wird der vorher getrocknete Niederschlag mit schwach salpetersäurehaltigem Alkohol auf dem Wasserbade digeriert, so tritt Zersetzung unter Abscheidung von Baryumnitrat ein, und aus der alkoholischen Lösung kristallisiert alsdann das bei 59,5° schmelzende β -Nitroderivat aus.

Im Filtrat vom Baryumsalz des β -Nitroderivates ist das Baryumsalz des α -Derivates enthalten. Zu seiner Gewinnung wird dasselbe zur Trockne verdampft und in gleicher Weise mit Alkohol und geringen Mengen Salpetersäure zersetzt. Aus der schwach gelbgefärbten alkoholischen Lösung kristallisiert dann das α -Nitroderivat mit dem Schmelzp. 63,5° aus.

Bei der Elementaranalyse ist es in beiden Fällen zur Vermeidung von Explosionen notwendig, zunächst im Luftstrom zu verbrennen und diesen erst durch Sauerstoff zu ersetzen, nachdem die sich beim Erhitzen stark aufblähende Substanz vollkommen unter Kohleabscheidung zersetzt ist.

Für die im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd und vorgelegter blanker Kupferspirale ausgeführten Verbrennungen wurden beide Körper über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

a) α -Derivat.

0,2065 g Substanz lieferten 0,4365 g CO_2 und 0,1485 g H_2O .

0,3355 g Substanz lieferten 27,85 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 745 mm B.

0,1655 g Substanz lieferten 14,00 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 746 mm B.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{15}\text{H}_{24}(\text{NO}_2)_2\text{O}$:		I.	II.
C	57,7	57,62	—
H	7,7	7,99	—
N	9,0	9,33	9,54 %
O	25,6	25,06	24,85 „

b) β -Derivat.

0,2595 g Substanz lieferten 0,5425 g CO_2 und 0,1875 g H_2O .

0,2807 g Substanz lieferten 22,5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 753 mm B.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}(\text{NO}_2)_2\text{O}$:		Gefunden:
C	57,7	56,99 %
H	7,7	8,10 „
N	9,0	9,29 „
O	25,6	25,62 „

Die Übereinstimmung der für beide Derivate gefundenen Werte zeigt, daß in diesen beiden Körpern lediglich zwei orts-isomere Formen derselben Nitrierungsstufe vorliegen.

Beiden Derivaten würde sonach die Formel: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}(\text{NO}_2)_2\text{O}$ zukommen.

Die Ermittlung der jeweiligen Stellung der beiden Nitrogruppen wie des näheren Charakters der beiden Nitrokörper muß einem weiteren Studium vorbehalten bleiben.

Obwohl nach obiger Formel die Gegenwart einer Carboxylgruppe ausgeschlossen erscheint, so vermögen dennoch beide Derivate nach Art der höher nitrirten Phenole mit Basen zu salzartigen Verbindungen zusammenzutreten. Dieses Verhalten dürfte zunächst dafür sprechen, daß das in den beiden Nitroderivaten noch enthaltene Sauerstoffatom in Form der Hydroxylgruppe vorhanden ist, so daß denselben die partiell aufgelöste Formel: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ zu geben wäre.

Weiterhin ermöglichte dieses Verhalten aber auch eine direkte Titration der beiden Körper mit $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge in alkoholischer Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

402 Kunz-Krause u. Schelle: Cyklogallipharsäure.

I. 0,1935 g des α -Derivates verbrauchten bis zum Farbumschlag 5,7 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge.

II. 0,1885 g des β -Derivates verbrauchten bis zum Farbumschlag 5,5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge.

Aus diesen Werten berechnet sich unter Zugrundelegung der Formel $C_{15}H_{28}(NO_2)_2OH$

für das α -Derivat das Molekulargewicht 339,4,

für das β -Derivat das Molekulargewicht 333,6.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{15}H_{24}(NO_2)_2O$:	α -Derivat	β -Derivat
Mol.-Gew.	312	339,4	333,6.

Bei der Darstellung des Nitroderivates gab sich durch den Geruch deutlich die Abspaltung von Buttersäure zu erkennen.

Zur Isolierung und zum Nachweise derselben wurde die vom Nitroderivat getrennte wäßrige Flüssigkeit der Destillation im Dampfstrom unterworfen, und das wäßrige Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Als Rückstand der ätherischen Lösung hinterblieb eine fast farblose, betäubend nach Buttersäure riechende, stark sauer reagierende Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure getrocknet, bei 163° siedete. Die Lösung in schwach ammoniakalischem Wasser gab mit Calciumchlorid einen weißen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen noch vermehrte. Der gewonnene Spaltling war sonach normale Buttersäure.

Das Silbersalz bildet ein weißes, nicht elektrisches, lichtempfindliches, in Wasser unlösliches Pulver.

0,2765 g des Salzes hinterließen beim Glühen 0,1525 g = 55,15 % Ag.

	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	55,30	55,15 %.

Nach Entfernung der Buttersäure durch Destillation konnte in den Waschwässern der Nitrokörper noch Oxalsäure nachgewiesen werden. Zur Gewinnung derselben wurde der Destillationsrückstand nach dem Übersättigen mit Ammoniak mit Calciumchlorid ausgefällt. Es entstand ein rein weißer, kristallinischer Niederschlag, welcher qualitativ wie quantitativ als Calciumoxalat identifiziert werden konnte.

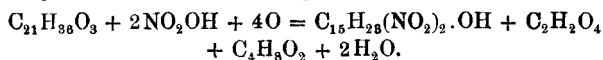
0,1776 g hinterließen nach dem Trocknen bei 105° beim Glühen 0,0684 g CaO = 38,51 %.

Berechnet für $C_2O_4Ca + H_2O$:	Gefunden:
CaO 38,35	38,51 %.

Als Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Cyklogallipharsäure wurden sonach erhalten:

1. Zwei isomere Dinitroderivate, $C_{15}H_{23}(NO_2)_2OH$.
2. n-Buttersäure, $C_4H_8O_2$.
3. Oxalsäure, $C_2H_2O_4$.

Die Spaltung der Cyklogallipharsäure läßt sich somit durch folgende Gleichung interpretieren:



Verhalten der Nitroderivate zu Reduktionsmitteln.

1. Zinn und Salzsäure sind sowohl auf die in Wasser suspendierten Nitrokörper, wie auf deren absolut alkoholische und ätherische Lösung ohne Einwirkung.

2. Metallisches Natrium und ebenso

3. Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung reduzieren zu einem dunkelbraunen, schweren Öle, welches erst durch Einstellen in eine Kältemischung erstarrt.

Der Körper war weder zur Kristallisation zu bringen, noch in analysenreiner Form zu erhalten.

4. Reduktion mit aktiviertem Aluminium. — Beim Eintragen dieses neuerdings von H. Wislicenus¹⁾ mit Erfolg angewandten eleganten Reduktionsmittels in die alkoholische Lösung des Nitrokörpers tritt alsbald unter Wasserstoffentwicklung Reduktion ein, welche sich schon äußerlich durch den Farbumschlag der gelben Lösung in Smaragdgrün zu erkennen gibt.

Zur Gewinnung des Reduktionsproduktes wurden 10 g Nitroderivat in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit 10 g aktiviertem Aluminium während 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Aus dem Filtrate schieden sich beim Verdunsten im Vakuumexsikkator dunkelgrün gefärbte Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 47° lag. Die Verbindung ist äußerst

¹⁾ H. Wislicenus, dies Journ. [2] 54 (1896), 55.

unbeständig. In Berührung mit Luft färben sich die Kristalle unter teilweiser Verflüssigung augenblicklich braun.

Auch durch Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser konnte das Reduktionsprodukt in Form grüner Flocken erhalten werden, welche sich jedoch wie die Kristalle an der Luft sofort wieder oxydierten. Der Körper ist in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther leicht und mit intensiv smaragdgrüner Farbe löslich, welche auf Zusatz von Alkalien in Orangerot übergeht und bei Abschluß der Luft durch Säuren wieder in Grün verwandelt wird.

Die Substanz liefert beim Verglühen mit Natrium nach der Lassaigueschen Methode Berlinerblau und ist sonach stickstoffhaltig.

Zur Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome wurde die im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz verwendet.

I. 0,2231 g lieferten 0,4800 g CO_2 und 0,1789 g H_2O .

II. 0,2662 g lieferten 0,5855 g CO_2 und 0,1990 g H_2O .

III. 0,2428 g lieferten 0,5462 g CO_2 und 0,2017 g H_2O .

Berechnet für		Gefunden:			
$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 300$:		I.	II.	III.	Mittel
C	60,00	58,67	59,93	61,35	59,98 %
H	9,33	8,90	8,30	9,23	8,81 „

Hieraus folgt, daß das gewonnene Reduktionsprodukt als das dem Dinitrokörper entsprechende Nitro-amidoderivat:



anzusprechen sein dürfte.

Die gleiche Reduktion bewirkt

5. Zinkstaub in wäßriger Lösung, wenn der Nitrokörper, in Wasser suspendiert, mit der dreifachen Menge Zinkstaub, welcher vorher bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung mit Essigsäure behandelt und dann ausgewaschen worden war, unter beständigem Umrühren bis zur Entfärbung erwärmt wird. Mit Alkohol extrahiert, resultiert eine grüngefärbte Lösung, welche beim Verdunsten den gleichen grüngefärbten, autoxydablen Körper hinterläßt, wie er bei der Reduktion mit aktiviertem Aluminium erhalten wird.

Abbau der Cyklogallipharsäure.

I. Abbau der Cyklogallipharsäure durch Erhitzen auf 200°.

Durch die Entstehung zum Teil intensiv gefärbter Nitroderivate wurde die Gegenwart eines aromatischen bzw. wenigstens alicyklischen Kernes zur Wahrscheinlichkeit, ja Gewißheit.

Da nun die aromatischen Oxysäuren der Benzolreihe: Salicylsäure, Protocatechusäure, Gallussäure und leichter noch — nach den Untersuchungen des einen von uns¹⁾ — die der Styrolreihe angehörenden Säuren: o-Cumarsäure und Kaffeesäure beim Erhitzen — die letztgenannten bei genau 200° — ihre Carboxylgruppe als Kohlendioxyd abspalten, so erschien es interessant, auch die Cyklogallipharsäure nach dieser Richtung zu prüfen, da diese ja ebenfalls zufolge der im vorhergehenden berichteten Untersuchungsergebnisse den Charakter einer einbasischen Oxysäure besitzt.

Da nun aber weiterhin der Verlauf dieser Reaktion durch Einleiten der abgespaltenen Kohlensäure in titriertes Barytwasser sich auch quantitativ verfolgen läßt²⁾ und ein Vorversuch gezeigt hatte, daß beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 200° in der Tat Abspaltung von Kohlensäure erfolgt, so stand zu erwarten, daß auch in dem vorliegenden Falle die Reaktion einen quantitativen Verlauf nehmen würde.

Zur Ausführung des Versuches kam der schon früher benutzte Apparat zur Anwendung:

Das als Zersetzungsgefäß dienende starkwandige Probierglas mit etwas verengtem Halse taucht nebst einem Thermometer in ein mit Schwefelsäure oder hochsiedendem Paraffinöl gefülltes Becherglas und ist mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In die Bohrungen sind zwei rechtwinklig gebogene, enge Glasröhren eingesetzt, von denen die eine — das Zuführungsrohr für den Luftstrom — bis auf den Boden des Zersetzungsgefäßes reicht und am unteren Ende

¹⁾ H. Kunz-Krause, Beiträge zur Kenntnis der *Ilex paraguayensis* (Maté) und ihrer chemischen Bestandteile. Arch. Pharm. 231 (1893), 632.

²⁾ H. Kunz-Krause, Über das Verhalten einiger Gruppen cyclischer Verbindungen zu metallischem Natrium. Arch. Pharm. 236 (1898), 560.

etwas ausgezogen ist, während das zweite Rohr direkt unter dem Stopfen endigt. Das Zuführungsrohr steht mit einer, Kalilauge enthaltenden Waschflasche und diese mit dem Luftgasometer in Verbindung; das zweite Rohr hingegen ist mit einem 50 ccm titriertes Barytwasser enthaltenden Volhard'schen Absorptionsapparat verbunden, welcher seinerseits durch ein in Wasser eintauchendes Glasrohr von der Atmosphäre abgeschlossen ist. Als Wägeröhrchen und zugleich zur Einführung der stets fein zu pulvernden und bei 105° getrockneten Substanz dient das abgesprengte, ca. 2 ccm lange Bodenstück eines Probierglases. Zur Verhütung der bei der Beschickung des Absorptionsapparates mit Barytwasser des öfters eintretenden, die Verwendung verhindernden Trübung dieses letzteren durch die Kohlensäure der Luft genügt es, den Absorptionsapparat nach dem Ausspülen mit destilliertem Wasser sorgfältig — bei 100° — zu trocknen.

Nach der Verbindung der einzelnen Stücke des Apparates durch kurze Kautschukschläuche läßt man, noch vor dem Erhitzen der Schwefelsäure, einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen, um sich derart vom luftdichten Schluß aller Teile und zugleich auch von der völligen Entfernung der Luftkohlensäure — das Barytwasser darf sich nicht trüben — zu überzeugen. Hierauf erwärmt man das Schwefelsäurebad langsam auf 200°.

Die vollständige Zersetzung kann bei sorgfältiger Überwachung bei 200° zu Ende geführt werden.

Nach ca. 3 stündiger Dauer des Versuches ist die Reaktion beendet. Das Barytwasser wird hierauf zur Klärung etwa 12 Stunden beiseite gestellt und alsdann ein mittels Pipette entnommenes aliquotes Volumen zur Rücktitration mit $\frac{1}{2}$ -norm. Schwefelsäure verwendet und aus der Differenz die gebundene Kohlensäure bestimmt.

Angewandte Substanz: 1,0880 g. Vorgelegt: 50 ccm Barytwasser.

I. Titer des Barytwassers vor dem Versuche:

10 ccm = 5,1 ccm $\frac{1}{2}$ -norm. H_2SO_4 ,
50 ccm = 0,8721 g Ba.

II. Titer des Barytwassers nach dem Versuche:

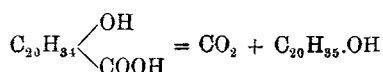
10 ccm = 3,8 ccm $\frac{1}{2}$ -norm. H_2SO_4 ,
50 ccm = 0,6498 g Ba.

Hieraus ergibt sich als Verlust, d. h. durch CO_2 gesättigt:

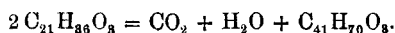
$$0,8721 - 0,6498 = 0,2223 \text{ g Ba.}$$

0,2223 g Ba entsprechen aber 0,0715 g = 6,57 % CO_2 .

Da ein Molekül Cyklogallipharsäure bei Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd 13,09 % CO_2 liefern müßte, so geht aus dem erhaltenen Resultat hervor, daß die Reaktion nicht einfach im Sinne der Gleichung:



verläuft, sondern, daß dabei zwei Moleküle Cyklogallipharsäure unter Abspaltung von je einem Molekül Kohlendioxyd und Wasser zu einem neuen anhydridartigen Körper zusammentreten:



Für diesen letzteren Verlauf der Reaktion spricht nicht allein der während des Erhitzens am oberen Rande des Entwicklungsgefäßes beobachtete Beschlag von Wasser, sondern auch der mit der Theorie übereinstimmende Prozentwert des abgespaltenen Kohlendioxydes:

Ber. für $2 \text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3 - (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$:	Gefunden:
CO_2 6,55	6,57 %.

Weiterhin aber auch die obiger Formel entsprechende Zusammensetzung des im Zersetzungsapparate zurückgebliebenen Körpers. Derselbe bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose, sich fettig anfühlende Prismen, welche bei 48° glatt zu einer schwach gelblich gefärbten, stark lichtbrechenden Flüssigkeit mit einem an frisches Heu erinnernden Geruch schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform und Eisessig.

Zu der im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd ausgeführten Verbrennung wurde die Substanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Sie enthält kein Kristallwasser.

- I. 0,3022 g Substanz lieferten 0,8940 g CO_2 und 0,3109 g H_2O .
- II. 0,2739 g Substanz lieferten 0,8084 g CO_2 und 0,2805 g H_2O .
- III. 0,2755 g Substanz lieferten 0,2850 g H_2O .

Diese Resultate führen zu folgenden Prozentwerten und damit weiterhin zu der Formel: $C_{41}H_{70}O_3 = 610$.

Berechnet für		Gefunden:			
$C_{41}H_{70}O_3 = 610$:		I.	II.	III.	Mittel
C	80,65	80,68	80,49	—	80,58 %
H	11,47	11,43	11,37	11,49	11,43 „
O	7,88	7,89	8,14	—	8,01 „

Diese Formel erhielt ihre weitere Bestätigung durch die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunkts-Erniedrigung mit Phenol als Lösungsmittel:

I.	Angewandte Menge Phenol	17,6730 g
	Angewandte Menge Substanz	0,2547 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,4207 %
	Erstarrungspunkt des Phenols	
	(Mittel aus 4 Ablesungen)	4,835
	Erstarrungspunkt der Lösung	
	(Mittel aus 3 Ablesungen)	4,660
	Depression:	<u>0,175</u>

Hieraus ergibt sich für das Molekulargewicht:

$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1,4207}{0,175} = 616,96.$$

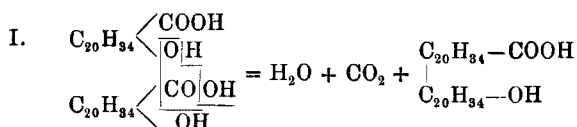
II.	Angewandte Menge Phenol	19,1200 g
	Angewandte Menge Substanz	0,3098 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,5944 %
	Erstarrungspunkt des Phenols	
	(Mittel aus 3 Ablesungen)	6,290
	Erstarrungspunkt der Lösung	
	(Mittel aus 5 Ablesungen)	6,090
	Depression:	<u>0,200</u>

Hieraus ergibt sich für das Molekulargewicht:

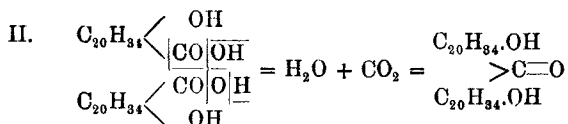
$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1,5944}{0,200} = 605,87.$$

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{41}H_{70}O_3 = 610$:		I.	II.	Mittel
Mol.-Gew.	610	616,96	605,87	611,41 %.

Ein besonderes Interesse beanspruchte nun aber die Beantwortung der Frage, in welcher Weise bei dieser Reaktion die Kuppelung der beiden Molekularreste vor sich geht, da dieselbe entweder nach der Gleichung:



— d. h. zwischen einer Carboxyl- und einer Hydroxylgruppe —
oder aber gemäß der Gleichung:



— d. h. zwischen den beiden Carboxylgruppen stattfinden konnte.

An einen der Gleichung I entsprechenden Reaktionsverlauf durfte insofern in erster Linie gedacht werden, als damit bis zu einem gewissen Grade ein Analogiefall zu der noch gegenwärtig angenommenen Entstehung der Galläpfelgerbsäure — des Tannins — aus der Gallussäure vorgelegen hätte. Wie obige Formel zeigt, müßte ein nach der Gleichung I entstehender Körper noch eine unveränderte Carboxylgruppe besitzen. Demgegenüber stellt nun aber das Reaktionsprodukt einen völlig neutral reagierenden Körper dar, welcher selbst in den Ätzalkalien unlöslich ist, und indessen alkoholischer Lösung Ferrichlorid keine Färbung und Silbernitrat keinen Niederschlag mehr erzeugt. Hiernach dürfte die Reaktion im Sinne der Gleichung II verlaufen, und das dabei entstehende Reaktionsprodukt als ein Cyklogallipharsäureketoanhydrid anzusprechen sein. Weshalb dasselbe, trotz der noch vorhandenen Hydroxylgruppen, das vorerwähnte abweichende Verhalten gegen Ätzalkalien zeigt, muss eine weitere eingehendere Untersuchung lehren.

II. Abbau der Cyklogallipharsäure durch Erhitzen auf 250°.

Im Verlaufe der im vorhergehenden mitgeteilten Versuche zeigte es sich, daß die Menge der abgespaltenen Kohlensäure zunimmt, wenn die Cyklogallipharsäure sofort und schnell auf 250° erhitzt wird.

Allerdings war es bei dieser Temperatur sehr schwer, genaue Resultate zu erhalten, da ein dabei intermediär ent-

stehender Körper sehr leicht sublimiert und so der weiteren Zersetzung sich entzieht.

I.

Angewandte Substanz: 0,9051 g.

Vorgelegt: 50 ccm Barytwasser.

1. Titer des Barytwassers vor dem Versuche:

10 ccm = 20,5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. H_2SO_4 ,

50 ccm = 0,7011 g Ba.

2. Titer des Barytwassers nach dem Versuche:

10 ccm = 11,0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. H_2SO_4 ,

50 ccm = 0,3762 g Ba.

Hieraus ergibt sich als Verlust, d. h. durch CO_2 gesättigt:

$0,7011 - 0,3762 = 0,3249$ g Ba = $0,1045$ g CO_2 = $11,54\%$ CO_2 .

II.

Angewandte Substanz: 1,0140 g.

Vorgelegt: 50 ccm Barytwasser.

1. Titer des Barytwassers vor dem Versuche:

10 ccm = 20,5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. H_2SO_4 ,

50 ccm = 0,7011 g Ba.

2. Titer des Barytwassers nach dem Versuche:

10 ccm = 10 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. H_2SO_4 ,

50 ccm = 0,3425 g Ba.

Hieraus ergibt sich als Verlust, d. h. durch CO_2 gesättigt:

$0,7011 - 0,3425 = 0,3586$ g Ba = $0,1151$ g CO_2 = $11,35\%$ CO_2 .

III.

Angewandte Substanz: 0,9000 g.

Vorgelegt wurden: 75 ccm Barytwasser.

1. Titer des Barytwassers vor dem Versuche:

10 ccm = 20,3 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. H_2SO_4 ,

75 ccm = 1,0429 g Ba.

2. Titer des Barytwassers nach dem Versuche:

10 ccm = 14,0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. H_2SO_4 ,

75 ccm = 0,7192 g Ba.

Hieraus ergibt sich als Verlust, d. h. durch CO_2 gesättigt:

$1,0429 - 0,7192 = 0,3237$ g Ba = $0,1039$ g CO_2 = $11,54\%$ CO_2 .

Obwohl nun — aus dem oben angeführten Grunde — die gefundenen Kohlensäurewerte etwas hinter den nach der Theorie zu erwartenden zurückbleiben:

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{21}H_{38}O_8 - CO_2$:		I.	II.	III.
CO_2	13,09	11,54	11,35	11,54 %,

so war es doch möglich, durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung des im Zersetzungsapparat zurückgebliebenen Restproduktes den weiteren experimentellen Beweis für diesen durch die erhaltenen Kohlensäurewerte zunächst nur erst annähernd belegten Verlauf der Zersetzung zu erbringen.

Der hinterbleibende Körper stellt zunächst eine bräunlich gefärbte Masse dar, die sich aber in alkoholischer Lösung durch Tierkohle leicht entfärben läßt und durch Umkristallisieren, am besten aus Petroläther, in Form farbloser Nadeln erhalten wird. Beim Erhitzen sublimiert der Körper in farblosen, stark lichtbrechenden Prismen von angenehmem, an Heublumen erinnerndem Geruch.

Der Schmelzpunkt dieses Derivates liegt genau bei 46° .

Bromwasser wird von der alkoholischen Lösung des Körpers entfärbt. Das entstehende Bromderivat kristallisiert in Form farbloser Nadeln. Dasselbe ist durch einen angenehmen Orangengeruch ausgezeichnet.

Die Verbrennung des über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Spaltungsproduktes ergab folgende Zahlen:

- I. 0,1448 g lieferten 0,4345 g CO_2 und 0,1592 g H_2O .
 II. 0,2051 g lieferten 0,6166 g CO_2 und 0,2249 g H_2O .

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{20}H_{36}O$:		I.	II.	Mittel
C	82,19	81,83	81,99	81,91 %
H	12,32	12,21	12,18	12,19 „
O	5,49	5,96	5,83	6,00 „

Diese Formel erhielt ihre weitere Bestätigung durch die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit Phenol als Lösungsmittel:

I.	Angewandte Menge Phenol	19,6840 g
	Angewandte Menge Substanz	0,8580 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,7862 %
	Gefrierpunkt des Phenols (Mittel aus 3 Ablesungen)	6,400
	Gefrierpunkt der Lösung (Mittel aus 3 Ablesungen)	5,970
	Depression:	0,430

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M = C \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1,7862}{0,430} = 313,88.$$

II.	Angewandte Menge Phenol	17,7075 g
	Angewandte Menge Substanz	0,2816 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,5653 %
	Gefrierpunkt des Phenols (Mittel aus 4 Ablesungen)	5,340
	Gefrierpunkt der Lösung (Mittel aus 3 Ablesungen)	4,950
	Depression:	0,390

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M = C \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1,5653}{0,390} = 305,02.$$

III.	Angewandte Menge Phenol	17,9891 g
	Angewandte Menge Substanz	0,2805 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,5353 %
	Gefrierpunkt des Phenols (Mittel aus 4 Ablesungen)	5,730
	Gefrierpunkt der Lösung (Mittel aus 4 Ablesungen)	5,340
	Depression:	0,390

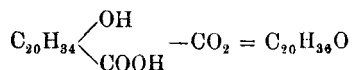
Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M = C \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1,5353}{0,39} = 299,18.$$

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{20}H_{36}O:$	I.	II.	III.
Mol.-Gew.	292	313,8	305,02	299,18
				Mittel 306

So überraschend nun dieses lediglich durch die Temperatur bedingte verschiedene Verhalten der Cyklogallipharsäure beim trocknen Erhitzen ist, so dürfte dennoch durch die im Vorhergehenden mitgeteilten, mehrfach kontrollierten Resultate der einwandfreie Beweis erbracht sein, daß beim sofortigen und

schnellen Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 250° die Abspaltung der Kohlensäure intramolekular nach der Gleichung:



verläuft, d. h. daß unter diesen Versuchsbedingungen nur ein einziges Molekül der Säure sich an der Reaktion beteiligt.

Da nun das entstehende Spaltungsprodukt, wie das Cyklogallipharsäureketoanhydrid, einen völlig neutral reagierenden und selbst in den Ätzalkalien unlöslichen Körper darstellt, dessen alkoholische Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung mehr gibt und durch Silbernitrat nicht gefällt wird, so war damit auch für dieses Produkt die Abwesenheit einer Karboxylgruppe und damit der Verlust derselben als Folge der Kohlensäureabspaltung experimentell dargetan.

Ob nun aber in dem entstehenden Produkt, welches zunächst als Cyklogallipharol bezeichnet werden mag, wirklich ein Hydroxyderivat: $\text{C}_{20}\text{H}_{32}.\text{OH}$ — d. h. ein Phenol vorliegt, muß zur Zeit dahingestellt bleiben.

Da mit der Möglichkeit einer Umlagerung der OH-Gruppe und der dadurch bedingten Entstehung einer ketonartigen Verbindung zu rechnen war, so erschien es interessant, das Verhalten des Cyklogallipharols gegen Hydroxylamin näher zu prüfen.

Eine Lösung von 2 g Cyklogallipharol und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 20 ccm Alkohol und so viel Wasser, daß eine klare Lösung entstand, wurde unter guter Kühlung mit starker Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und das Ganze einige Tage lang unter öfterem Umschütteln beiseite gestellt. Aus der mit Wasser bis zur Klärung verdünnten Mischung wurde jedoch nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure lediglich unverändertes Cyklogallipharol mit dem Schmelzp. 46° wiedergewonnen.

Durch diesen im Vorhergehenden mitgeteilten pyrolytischen Abbau der Cyklogallipharsäure erhält sonach das von dem einen von uns¹⁾ schon früher be-

¹⁾ H. Kunz-Krause, Arch. Pharm. 236 (1898), 560.

to nte übereinstimmende Verhalten der aromatischen Oxyssäuren beim Erhitzen eine weitere Bestätigung.

Verhalten des cyklogallipharsauren Calciums bei der trockenen Destillation.

Nachdem sonach der Versuch zur Erlangung eines Oxims ein negatives Resultat ergeben hatte, schien es wesentlich, zunächst die bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Cyklogallipharsäure auftretenden Produkte kennen zu lernen, indem dabei entweder die Gewinnung eines von dem Cyklogallipharol verschiedenen Ketons oder aber eventuell dieses selbst zu erwarten war.

50 g des durch Fällen von cyklogallipharsaurem Natrium mit Calciumchlorid erhaltenen Calciumsalzes wurden nach dem Trocknen bei 105° in einer beschlagenen Retorte der Destillation unterworfen, welch' erstere mit einer leeren Kugelvorglage und diese wieder mit einer Bromwasser enthaltenden Woulffschen Flasche verbunden war.

Als erste Produkte entwichen farblose Gase, welche Bromwasser entfärbten; hierauf folgten erst farblose, später braun gefärbte, jedoch noch leichtflüssige Destillationsprodukte und endlich ein schweres Öl, welches beim Abkühlen der Vorglage zu warzenförmigen, von strahlig angeordneten Prismen gebildeten Kristalldrusen erstarrte.

Die darüber stehende, gelbbraune Flüssigkeit von eigentümlichem, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch zeigte tief grüne Fluoreszenz.

Die Gesamtausbeute an Destillat betrug annähernd 15 g.

Das entfärbte Bromwasser besaß einen an Lignoïn erinnernden, stechenden Geruch. Bei längerem Stehen schied sich aus ihm ein etwas gelblichbraun gefärbtes, ätherisch riechendes Öl ab.

Damit dürfte aber das Vorkommen ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter den ersten Destillationsprodukten bewiesen sein.

Die durch Dekantieren von den Kristallen getrennten flüssigen Destillationsprodukte lieferten bei der fraktionierten Destillation fünf Fraktionen mit den Siedepunktsintervallen:

Fraktion I	Siedep.	95°—110°
„ II	„	115°—125°
„ III	„	145°—155°
„ IV	„	165°—175°
„ V	„	190°—200°.

Die mit diesen, farblose, lichtbrechende Flüssigkeiten darstellenden Fraktionen im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd ausgeführten Verbrennungen lieferten folgende Werte:

0,1680 g	der Fraktion I	lieferten	0,5000 g CO ₂	und	0,2172 g H ₂ O.
0,2075 g	„ „ II	„	0,6370 g CO ₂	und	0,2593 g H ₂ O.
0,1901 g	„ „ III	„	0,5765 g CO ₂	und	0,2078 g H ₂ O.
0,1658 g	„ „ IV	„	0,5090 g CO ₂	und	0,2100 g H ₂ O.
0,1720 g	„ „ V	„	0,5285 g CO ₂	und	0,2186 g H ₂ O.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	81,16	83,72	82,70	83,73	83,80 %
H	14,36	13,88	12,14	14,07	13,79 „
O	4,48	2,40	5,16	2,20	2,41 „.

Da nach diesen Resultaten anzunehmen war, daß in den fraglichen Fraktionen tatsächlich Kohlenwasserstoffe vorlagen, diese aber noch mit ca. 3% Sauerstoff entsprechenden Nicht-Kohlenwasserstoffen verunreinigt waren, so wurden die Hauptfraktionen (II, III, IV) wieder vereinigt und, zwecks vollständiger Entfernung des Sauerstoffs, mit metallischem Natrium längere Zeit in der Kälte in Berührung gebracht. Nach Beendigung der zunächst auftretenden Wasserstoffentwicklung wurde von neuem fraktioniert, wobei sich wiederum und zwar folgende Fraktionen abtrennen ließen:

Fraktion I (= II):	Siedep.	120°—125°
„ II (= III):	„	152°—155°
„ III (= IV):	„	170°—175°.

Die mit diesen Fraktionen in der oben mitgeteilten Form ausgeführten Verbrennungen lieferten nunmehr nachstehende Werte:

0,1520 g	der Fraktion I	lieferten	0,4665 g CO ₂	und	0,1890 g H ₂ O.
0,1982 g	„ „ II	„	0,6130 g CO ₂	und	0,2480 g H ₂ O.
0,1552 g	„ „ III	„	0,4790 g CO ₂	und	0,1938 g H ₂ O.

	I.	II.	III.	Mittel
C	83,70	84,35	84,17	84,07 %
H	13,81	13,90	13,87	13,86 „
O	2,49	1,75	1,96	2,07 „.

Obwohl es sonach selbst durch die Behandlung mit metallischem Natrium nicht möglich war, sämtlichen Sauerstoff aus den betreffenden Zersetzungsprodukten zu entfernen, so deuten doch die für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Prozentwerte, wie auch die Siedepunkte der zunächst gewonnenen fünf Fraktionen darauf hin, daß in den betreffenden Spaltlingen ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} vorlagen.

	Berechnet für C_nH_{2n} :	Gefunden:
C	85,71	84,07 %
H	14,28	13,86 „

Kohlenwasserstoffe dieser Reihe erhielten ebenfalls Warren und Storer¹⁾ bei der Destillation des Kalksalzes der Säuren des Fischtrans, welche zum großen Teil, wie die Cyklogallipharsäure, zu den ungesättigten Säuren gehören.

Ein Vergleich der beobachteten Siedepunkte mit den von den genannten Forschern für die betreffenden Olefine ermittelten Werten zeigt, daß in den betreffenden Fraktionen mit großer Wahrscheinlichkeit folgende Kohlenwasserstoffe vorlagen:

Fraktion I:	Siedep. 95°—110°: Hepten (Heptylen):	Siedep. 98°.
„ II:	„ 115°—125°: Octen (Octylen):	„ 124°.
„ III:	„ 145°—155°: Nonen (Nonylen):	„ 153°.
„ IV:	„ 165°—175°: Deken (Dekylen):	„ 172°.
„ V:	„ 190°—200°: Undeken (Undekylen):	„ 195°.

Für die Natur der gewonnenen Körper als ungesättigte Kohlenwasserstoffe spricht besonders noch ihr Verhalten zu Brom und alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Ersteres wird leicht addiert und die letztere entfärbt.

Untersuchung des kristallisierten Destillationsproduktes.

In der Kugelvorlage hatte sich, wie bereits erwähnt, neben dem flüssigen Anteil ein zu Kristalldrusen erstarrendes, festes Destillationsprodukt ausgeschieden, welches zunächst mechanisch, dann durch Waschen mit verdünntem Alkohol

¹⁾ Warren und Storer, Zeitschr. f. Chem. von Beilstein, Fittig u. Hübner, 1868, S. 230.

von jenen getrennt und dann unter Erwärmen in 80prozent. Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schied sich der Körper nach dem Entfärben mit Tierkohle, welche zugleich den der Substanz anhaftenden Geruch wegnahm, beim Erkalten in fast farblosen, glänzenden Prismen aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei genau 46° lag.

Die Ausbeute aus 50 g des Kalksalzes betrug nach dem Reinigen etwa 5 g.

Der Körper erwies sich nach seinem ganzen Verhalten, wie auch auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung als identisch mit Cyklogallipharol.

- I. 0,1582 g gaben 0,4752 g CO_2 und 0,1752 g H_2O .
 II. 0,1917 g gaben 0,5771 g CO_2 und 0,2068 g H_2O .
 III. 0,1715 g gaben 0,5158 g CO_2 und 0,1922 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	Mittel
C	82,19	81,92	82,06	82,02	82,00 %
H	12,32	12,30	11,98	12,45	12,24 „
O	5,49	5,78	5,96	5,53	5,76 „.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung und zwar mit Phenol und mit Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt.

I.	Angewandte Menge Phenol	17,6225 g
	Angewandte Menge Substanz	0,1840 g
	Prozentgehalt der Lösung	1,0333 %
	Erstarrungspunkt des Phenols (Mittel aus 4 Ablesungen)	6,250
	Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 5 Ablesungen)	5,970
	Depression:	0,280

Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht:

$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1,0333}{0,280} = 280,4.$$

II.	Angewandte Menge Eisessig	17,4100 g
	Angewandte Menge Substanz	0,3895 g
	Prozentgehalt der Lösung	2,1882 %
	Erstarrungspunkt des Eisessigs (Mittel aus 3 Ablesungen)	5,300
	Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 3 Ablesungen)	5,000
	Depression:	0,300

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht:

$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 39 \cdot \frac{2,1882}{0,300} = 284,46.$$

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{20}H_{36}O$:	I.	II.
Mol.-Gew.	292	280,4	284,46.

Die Identität der beiden Körper ergab sich schließlich auch noch daraus, daß es auch bei diesem Produkte nicht möglich war, nach dem beim Cyklogallipharol angewandten Arbeitsgange ein Hydroxylamin-Kondensationsprodukt zu erhalten.

Verhalten der Cyklogallipharsäure bei der Kalischmelze.

5 g Cyklogallipharsäure wurden im Nickeltiegel mit 30 g Kaliumhydroxyd und 3 g Wasser etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter beständigem Rühren im Ölbade zunächst auf 250° erhitzt.

Da sich bei dieser Temperatur nur das Kaliumsalz der Cyklogallipharsäure bildete, wurde die Temperatur der Schmelze auf 350° gesteigert. Hierbei entwichen nach längerer Einwirkung cumolartig riechende Kohlenwasserstoffe und als Reaktionsprodukt hinterblieb eine fast farblose Schmelze, aus welcher jedoch lediglich Oxalsäure und Essigsäure isoliert werden konnten.

Bei 350° tritt sonach bereits vollkommene Zersetzung der Cyklogallipharsäure in flüchtige Kohlenwasserstoffe, Oxalsäure, Essigsäure und Kohlendioxyd ein.

Bei einem weiteren Versuche wurde nunmehr die Temperatur des Ölbades etwa eine Stunde lang auf 300° gehalten. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stünd. Erhitzen verwandelte sich die körnige Masse des Kaliumsalzes allmählich in ein der Schmelze aufschwimmendes, schwach braun gefärbtes Öl, in welchem Stadium die Erhitzung unterbrochen wurde. Beim Eintragen der Schmelze in Wasser blieb ein braunrot gefärbter, flockiger Körper zurück, welcher aus Äther in fast farblosen, glänzenden Prismen erhalten wurde, deren Schmelzpunkt bei genau 46° lag und welche sämtliche Reaktionen des Cyklogallipharols zeigten. Die Identität mit diesem ergab sich denn auch aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung.

Die in der mehrfach erwähnten Weise ausgeführte Verbrennung lieferte nachstehende Werte:

0,2230 g lieferten 0,6698 g CO₂ und 0,2448 g H₂O.

0,2058 g lieferten 0,6188 g CO₂ und 0,2259 g H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₃₆ O:	Gefunden:		
		I.	II.	Mittel
C	82,19	81,91	82,00	81,95 %
H	12,32	12,19	12,19	12,19 „
O	5,49	5,90	5,81	5,86 „

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach der kryoskopischen Methode mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt, ergab folgende Werte:

Angewandte Menge Phenol	19,4768 g
Angewandte Menge Substanz	0,3305 g
Prozentgehalt der Lösung	1,6685 g
Erstarrungspunkt des Phenols (Mittel aus 4 Ablesungen)	4,980
Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 4 Ablesungen)	4,555
Depression:	0,425

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 76 \cdot \frac{1,6685}{0,425} = 298,5.$$

	Berechnet für C ₂₀ H ₃₆ O:	Gefunden:
Mol.-Gew.	292	298,5.

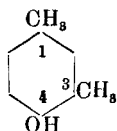
Aus dem nach Entfernung des Cyklogallipharols hinterbliebenen alkalischen Filtrat schieden sich beim Eingießen in verdünnte Schwefelsäure unter starker Kohlensäureentwicklung geringe Mengen eines schmutzig braunen Niederschlages ab, welcher sich aber in einer größeren Menge Wasser fast vollkommen wieder löste. Diese saure Flüssigkeit wurde deshalb mit Äther ausgeschüttelt. Letzterer hinterließ beim Verdunsten geringe Mengen eines braunen Öles von charakteristischem Geruch. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Öl mit Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Bromwasser versetzt in der Erwartung, ein vielleicht kristallisationsfähiges Bromderivat zu gewinnen. In der Tat entstand auch ein allerdings schwer filtrierbarer, hellgelber, kristallinischer Niederschlag, aus welchem durch Reduktion mit metallischem Natrium das nunmehr

nur noch schwach gelblich gefärbte Öl wiedergewonnen werden konnte.

In der wäßrigen Lösung erzeugte Eisenchlorid eine violette Färbung, wie solche für verschiedene Phenole charakteristisch ist.

Da die erhaltene Menge für eine Elementaranalyse nicht hinreichte, so mußten wir uns darauf beschränken, mit den wenigen Tropfen, welche zur Verfügung standen, den Siedepunkt nach der Methode von Siwoloboff¹⁾ zu bestimmen. Derselbe wurde bei 210° liegend gefunden.

Da sowohl das Verhalten zu Ferrichlorid, wie auch die Löslichkeit des Körpers in Natronlauge, für den Phenolcharakter der Verbindung sprechen, so erscheint es nicht zu unwahrscheinlich, daß dieselbe mit einem der Xylenole und zwar mit dem 1, 3, 4-(m-)Xylenol



identisch ist, welches bereits bei 26,5° schmilzt, durch Ferrichlorid blau gefärbt wird, und dessen Siedepunkt bei 211,5° liegt.²⁾

Im Anschluß an diese Schmelzversuche erschien es nicht ohne Interesse, nach dem Vorgange von Roemer und Schwarzer³⁾ auch die

Einwirkung wäßriger Kalilauge auf die Cyklogallipharsäure im Druckrohr

zu prüfen.

5 g Cyklogallipharsäure wurden mit 20 g 50 prozent., wäßriger Kalilauge während 2 Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr partielles Vakuum vorhanden: ein Beweis, daß der Luftsauerstoff mit in Reaktion getreten war. Das gewonnene Reaktionsprodukt bestand zu einem geringen Teile aus dem

¹⁾ Siwoloboff, Ber. 19 (1886), 795.

²⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem., III. Aufl., Bd. II, S. 758.

³⁾ Roemer u. Schwarzer, Ber. 15 (1882), 1401.

in Wasser löslichen Kaliumsalz unveränderter Cyklogallipharsäure, der Hauptmenge nach hingegen aus einem in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Äther löslichen Körper, welcher sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als identisch mit Cyklogallipharol erwies.

Die bisher mitgeteilten Abbauprobungen der Cyklogallipharsäure lassen sonach erkennen, daß die Reaktion, trotz der so verschiedenen Versuchsbedingungen, immer auf die Abspaltung eines Moleküls Kohlendioxyd beschränkt bleibt. Hieraus geht hervor, daß in dem stets entstehenden Molekularreste $C_{20}H_{36}O$ ein besonders festgefügtter Komplex vorliegt, und weiterhin, daß der aliphatische Kern einen integralen Bestandteil des Gesamtmoleküls der Cyklogallipharsäure bilden muß.

Da die bisherigen Erfahrungen gelehrt hatten, wie sehr gerade bei dieser Säure die Versuchsergebnisse von der Einhaltung bestimmter Temperaturen abhängig sind, so mußte dieser Tatsache bei den im Anschluß hieran angestellten Oxydationsversuchen ganz besonders Rechnung getragen werden.

Demgemäß wurde das

Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung

1. bei 0° , 2. bei Zimmertemperatur, 3. beim Erwärmen auf dem Wasserbade untersucht.

Zu der Oxydation bei 0° und bei gewöhnlicher Temperatur im hellen Tageslicht wurden je 5 g Säure mit 6 g kristallisiertem Natriumcarbonat und 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. In die mit Eis auf 0° , bzw. auf gewöhnliche Temperatur abgekühlten und während der Versuche bei diesen Temperaturgraden gehaltenen Lösungen, von denen besonders die erstere dabei eine seifenleimartige Beschaffenheit annimmt, wurde so lange tropfenweise von einer 3 prozent. Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die Flüssigkeiten dauernd eine Rosafärbung behielten.

Hierzu waren bei beiden Versuchsanordnungen übereinstimmend 7,5 g $KMnO_4$ erforderlich. Beide Oxydationsversuche lieferten außerdem übereinstimmend: n-Buttersäure, Oxalsäure, Glycerin und ein neues Oxydations-

produkt, welches die charakteristische Ferrichloridreaktion der Cyklogallipharsäure nicht mehr gibt. Außerdem waren in beiden Fällen auch noch geringe Mengen unveränderter Cyklogallipharsäure nachzuweisen.

Die vollständige Zerstörung derselben gelang erst bei der

Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade.

20 g Cyklogallipharsäure werden mit 25 g kristallisiertem Natriumkarbonat und 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade in Lösung gebracht und in diese Lösung unter fortdauerndem Erwärmen allmählich eine Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 1500 ccm Wasser eingetragen. Innerhalb einer $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Oxydation vollendet und Entfärbung eingetreten. Nachdem der Manganschläm durch Absaugen entfernt und mehrermale mit heißem Wasser nachgewaschen ist, werden die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade auf 500 ccm eingeengt. Beim Ansäuern der restierenden Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein gelblicher, flockiger Niederschlag, welcher auf dem Filter so lange mit Wasser ausgewaschen wird, bis das abtropfende Wasser keinen Verdunstungsrückstand mehr hinterläßt.

Das gewonnene Oxydationsprodukt stellt nach dem Trocknen ein gelbliches, fettig anzufühendes Pulver dar.

Zur weiteren Reinigung wurde der Körper aus Alkohol umkristallisiert. Hierbei schieden sich am Rande des Gefäßes gelbgefärbte, halbflüssige Massen aus, während der Boden der Kristallisierschale von einem fast weißen, in Nadeln kristallisierenden Körper bedeckt war.

Zur vollständigen Reinigung genügt es, diese Kristalle aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren. Dieselben bilden alsdann farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei genau 54° liegt.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und verdünnten Alkalien.

Die alkoholische Lösung hinterläßt beim Verdunsten auf Papier einen Fettfleck und besitzt saure Reaktion. In derselben erzeugt Eisenchlorid nur Gelbfärbung, und Wasser scheidet daraus einen ebenso gefärbten Niederschlag aus.

Silbernitrat bewirkt in der verdünnten alkoholischen Lösung einen weißen, flockigen Niederschlag. In verdünnten Alkalien ist der Körper vollkommen löslich.

Brom wird nicht addiert.

Damit ist aber dieses Oxydationsprodukt als Säure und zwar als eine Fettsäure charakterisiert.

Die Ermittlung der prozentualen Zusammensetzung der Säure konnte durch Untersuchung des Silbersalzes mit derjenigen der Molekulargröße vereinigt werden.

Das durch Fällen der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhältliche Silbersalz stellt ein weißes, fettig anzufühendes Pulver dar, welches bei 115° unter Zersetzung schmilzt.

1. 0,1394 g hinterließen 0,0410 g = 29,41 % Ag.
2. 0,1610 g hinterließen 0,0485 g = 30,12 % Ag.

Gefunden:	I.	II.	Mittel
Ag	29,41	30,12	29,76 %.

Die Verbrennung des über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Silbersalzes im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd lieferte folgende Werte:

1. 0,2239 g ergaben 0,0659 g Ag, 0,4320 g CO_2 und 0,1845 g H_2O .
2. 0,1380 g ergaben 0,0410 g Ag, 0,2677 g CO_2 und 0,1120 g H_2O .

Berechnet für		Gefunden:				
$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2 \text{ Ag:}$		I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	52,93	52,62	52,90	—	—	52,76 %
H	8,54	9,15	8,93	—	—	9,04 „
O	8,80	8,76	8,46	—	—	8,61 „
Ag	29,73	29,47	29,71	29,41	30,12	29,67 „.

Aus diesen Werten ergibt sich sonach für die freie Säure die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ und damit das Molekulargewicht 256.

Diese Resultate fanden eine weitere Bestätigung durch Titration der Säure mit $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge nach der Restmethode.

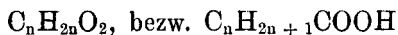
0,4410 g der Säure, in 5 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge verseift. Zum Zurücktittieren des Alkaliüberschusses wurden unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator 7,2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure gebraucht. Demnach waren zur Sättigung obiger 0,4410 g Säure 17,8 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge erforderlich = 0,04094 g Na.

Da nun die Säure nach der Analyse des Silbersalzes zu den einbasischen Säuren gehört, so berechnet sich das Molekulargewicht gemäß der Gleichung:

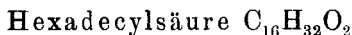
$$0,04094 : 0,4410 = 23 : x \quad x = 247,7.$$

	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:	Gefunden:
Mol.-Gew.	256	247,7.

Hiernach darf dieses Spaltungsprodukt der Cyklogallipharsäure als eine nach der allgemeinen Formel



zusammengesetzte wirkliche Fettsäure und zwar als eine



oder Pentadekankarbonsäure $C_{15}H_{31}COOH$ angesprochen werden.

Da nun von Säuren dieser Formel zur Zeit erst drei: die Palmitinsäure mit dem Schmelzp. 62° , die Di-Normal-heptyl-essigsäure mit dem Schmelzp. 26° — 27° und die 3-Methylpentadekansäure mit dem Schmelzp. 65° — 66° bekannt sind, so dürfte in diesem Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure ein bisher unbekanntes Isomeres dieser drei Säuren gegeben sein. Dasselbe sei als Gallipharsäure bezeichnet.

Das nach Ausfällen der Gallipharsäure erhaltene Filtrat nebst Waschwässern gab nach dem Einengen mit Ammoniak und Calciumchlorid einen rein weißen, kristallinischen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein kristallinisches Pulver darstellte und bei der Analyse sich als Calciumoxalat erwies.

0,6645 g des bei 105° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,2535 g = 38,14 % CaO.

	Berechnet für $C_2O_4Ca + H_2O$:	Gefunden:
CaO	38,35	38,14 %.

Das Filtrat vom Calciumoxalatniederschlage nebst den beim Umkristallisieren der Gallipharsäure verbliebenen Laugen lieferte nach dem Ansäuern bei der Destillation im Dampfstrom ein sauer reagierendes Destillat, welchem Äther einen als farblose, sauer reagierende und bei 163° siedende Flüssigkeit zurückbleibenden Körper entzog.

Die mit Kalilauge neutralisierte wäßrige Lösung des Körpers gab mit Calciumchlorid und Silbernitrat Niederschläge.

Das Calciumsalz zeigte die für das normale Calciumbutyrat charakteristischen Eigenschaften.

0,4650 g des Silbersalzes hinterließen 0,2560 g = 55,05 % Ag.

Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:	Gefunden:
Ag 55,30	55,05 %.

Nach Entfernung der Oxalsäure und Buttersäure wurde die wäßrige Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Trockenrückstand mit verdünntem Alkohol extrahiert.

Als Rückstand des alkoholischen Auszugs hinterblieb eine geringe Menge eines dickflüssigen, süß schmeckenden und neutral reagierenden Sirups, welcher beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat den charakteristischen Geruch nach Acrolein entwickelte.

Damit durfte dieses vierte Spaltungsprodukt als identisch mit Glycerin betrachtet werden.

Als Produkte der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cyklogallipharsäure in alkalischer Lösung entstehen sonach:

1. Gallipharsäure: eine Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$ mit dem Schmelzpunkt 54° , 2. Oxalsäure, 3. normale Buttersäure und 4. Glycerin.

Destillation der Cyklogallipharsäure mit Zinkstaub.

In einem, an dem einen Ende zugeschmolzenen Verbrennungsrohr wurde in zwei Chargen ein inniges Gemenge von 15 g Cyklogallipharsäure mit 200 g Zinkstaub, welcher vorher durch Behandeln mit Essigsäure von Zinkoxyd befreit worden war, und einer etwa 15 cm langen Zinkstaubschicht als Vorlage der Destillation unterworfen. Das Verbrennungsrohr stand mit einer Kugelvorlage in Verbindung, an welche sich zwei mit Bromwasser beschickte Woulffsche Flaschen anschlossen.

Die gasförmigen Zersetzungsprodukte waren farblos und wurden, wie die bei der Destillation des Calciumsalzes erhaltenen, von Bromwasser, unter Entfärbung dieses letzteren, absorbiert.

An flüssigen Destillaten wurde in einer Menge von 5 g aus 15 g Cyklogallipharsäure ein schweres, gelblich-braunes, nach aromatischen Kohlenwasserstoffen riechendes Öl erhalten,

welches sich, wie das entsprechende flüssige Produkt der Kalksalzdestillation, durch eine intensiv grüne Fluorescenz auszeichnete.

Dasselbe bestand in der Hauptsache aus einer zwischen 135° — 140° siedenden Fraktion, neben welcher in einer Menge von ca. 1 g noch eine oberhalb 200° übergehende Fraktion mit intensiv steinkohlenteerartigem Geruch gewonnen wurde.

Beim Eintragen dieser letzteren Fraktion in konzentrierte Schwefelsäure trat in unverkennbarer Weise der penetrante Geruch nach Naphtalin auf, dessen Nachweis denn auch durch Oxydation zu o-Phtalsäure mit Hilfe von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung möglich war.

Hierbei trat wiederum, wie dies bereits bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung und ebenso bei der Nitrierung derselben beobachtet werden konnte, vorübergehend der Geruch nach Buttersäure, außerdem aber noch der Geruch nach Acrolein und ferner auch der beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 200° beobachtete Blüten- bzw. Heugeruch auf.

Die vom Mangansuperoxydniederschlag durch Filtration getrennte, wasserhelle Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ einen weißen, in kaltem Wasser nur zum Teil löslichen Rückstand. Der unlösliche Anteil zeigte nach dem Trocknen den Schmelzp. 185° . Derselbe durfte demnach als o-Phtalsäure angesprochen werden, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt.¹⁾

Da es wegen der geringen Ausbeute nicht möglich war, von der betreffenden Fraktion eine Verbrennung auszuführen, muß die Frage der voraussichtlich nicht einheitlichen Zusammensetzung dieser Fraktion noch offen bleiben.

Immerhin ist jedoch in dem Nachweis der Gegenwart von Naphtalin ein wichtiges Argument mehr für die Annahme gewonnen, daß neben einem aliphatischen Kern auch ein cyklischer Komplex in dem Molekül der Cyklogallipharsäure enthalten ist.

Diese Annahme erhielt eine weitere Bestätigung durch die Untersuchung der zwischen 135° — 140° übergegangenen Fraktion.

¹⁾ Beilstein, Handb. d. organ. Chem., III. Aufl., Bd. II, S. 1792.

Diese letztere stellte eine lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche mit konzentrierter Salpetersäure augenblicklich und unter Entwicklung von Stickoxyd eine intensiv purpurrote Färbung annimmt.

Eine Mischung von 1 Vol. konzentrierter Salpetersäure und 2 Vol. konzentrierter Schwefelsäure bewirkt Verkohlung. Gleichzeitig entwickelt sich ein ausgesprochener Geruch nach Krauseminzöl.

Vor dieser Hauptfraktion wurde in geringer Menge eine zwischen 90° — 100° übergehende Fraktion erhalten, welche sich ebenfalls nitrieren ließ und deren Nitroprodukt, besonders beim Eingießen in Wasser, deutlich den Geruch nach Nitrobenzol erkennen ließ.

Dieses Verhalten deutete sonach auf die Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe hin: eine Annahme, welche zunächst für die Fraktion 135° — 140° durch die bei der Elementaranalyse gewonnenen Zahlen ihre Bestätigung fand.

Die Verbrennung dieser Fraktion im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd lieferte folgende Werte:

I. 0,1238 g gaben 0,4107 g CO_2 und 0,1070 g H_2O .

II. 0,1651 g gaben 0,5465 g CO_2 und 0,1417 g H_2O .

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende prozentische Zusammensetzung und damit der einfachste Formelausdruck: C_8H_{10} .

Berechnet für C_8H_{10} :		I.	II.	Mittel
C	90,56	90,47	90,27	90,37 %
H	9,44	9,60	9,53	9,56 „
		100,07	99,80	99,93 %.

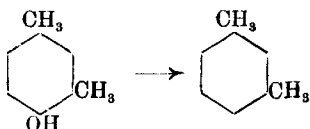
d. h. die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes entspricht der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ und damit derjenigen der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

Von Benzol-Kohlenwasserstoffen der Formel C_8H_{10} sind nun aber zurzeit bekannt:

1. Äthylbenzol	Siedepunkt: 134° .
2. o-Xylol	„ $141,9^{\circ}$.
3. m-Xylol	„ $138,9^{\circ}$.
4. p-Xylol	„ 133° .

von denen zunächst die beiden letztgenannten Xylole: das m- und p-Xylol in Betracht kommen würden. Erinnt man sich nun aber, daß aus der Kalischmelze der Cyklogallipharsäure neben Cyklogallipharol ein Phenol isoliert werden konnte,

welches nach seinem Siedepunkte, wie nach seinem Verhalten zu Ferrichlorid zuversichtlich identisch mit 1, 3, 4-(m-)Xylenol betrachtet werden konnte, so dürfte hiernach auch die weitere Annahme berechtigt erscheinen, daß in dem gewonnenen Kohlenwasserstoff das diesem Phenol entsprechende m-Xylol vorliegt, dessen Entstehung aus jenem sich ohne weiteres aus der Gegenüberstellung der betreffenden Formeln:



ergibt.

Als Destillationsrückstand hinterblieb ein braunroter, in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen löslicher Teer.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cyklogallipharsäure.

5 g Cyklogallipharsäure wurden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung 300 g 1 $\frac{1}{2}$ prozent. Natriumamalgam eingetragen.

Aus dem Reaktionsgemisch wurde jedoch lediglich die in Arbeit genommene Menge unveränderter Säure wiedergewonnen.

Die Cyklogallipharsäure nähert sich somit in dieser Richtung den höheren, ungesättigten Säuren der aliphatischen Reihe, wie z. B. Erucasäure,¹⁾ Brassidinsäure²⁾ und Behenol-säure,³⁾ welche beim Behandeln mit Natrium in alkoholischer Lösung ebenfalls nicht verändert werden.

Wie Natriumamalgam ist auch metallisches Natrium ohne tiefere Einwirkung. Beim Eintragen in die alkoholische Lösung der Säure entsteht wohl ein in Alkohol unlösliches Natriumsalz; die daraus abgeschiedene Säure besaß jedoch den unveränderten Schmelzp. 89° und zeigte auch im übrigen alle Eigenschaften der Cyklogallipharsäure.

¹⁾ Beilstein, Handb. d. organ. Chem., III. Aufl., Bd. I, S. 528.

²⁾ Das. ³⁾ Das S. 536.

Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor unter Druck.

1 g Cyklogallipharsäure, 0,5 g amorpher Phosphor und 5 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 wurden zunächst während zwei Stunden auf 100° erhitzt. Hierauf wurde das Rohr zur Verminderung des Druckes geöffnet, wobei eine größere Menge eines mit grüner Flamme brennenden Gases (Methyljodid?) entwich. Das wiederum geschlossene Rohr wurde hierauf von neuem während zwei Stunden im Bombenofen, jedoch diesmal auf 250° erhitzt. Auch hierbei war wieder eine größere Menge eines mit grüner Flamme brennenden Gases entstanden. Die durch gelöstes Jod braungefärbte, ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde durch Schütteln mit etwas wässriger Thiosulfatlösung entfärbt. Als Verdunstungsrückstand hinterblieb eine weiße Masse von salbenartiger Konsistenz, die nach zwölfstündigem Aufbewahren bei gegen 0° zur Schmelzpunktbestimmung verwendet wurde. Derselbe ließ sich jedoch nur annähernd feststellen, da die Substanz schon bei 15°, besonders beim Agitieren in den halbflüssigen Zustand übergeht.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Beide Lösungen erzeugen auf Filtrierpapier keine Fettflecke. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wird durch wenig Wasser milchig getrübt, indem der Körper aus derselben in höchst fein verteiltem Zustande ausgefällt wird. Bromwasser wird von derselben entfärbt, und Eisenchlorid erzeugt darin einen weißen, flockigen, voluminösen Niederschlag.

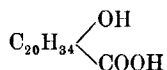
Weiteres über diesen Körper festzustellen, war zurzeit nicht möglich. Mit Rücksicht auf das beobachtete Verhalten und trotz der, wohl auf eine Verunreinigung zurückzuführenden, sauren Reaktion, dürfte dieses Reduktionsprodukt als ein Kohlenwasserstoff anzusprechen sein.

Endlich wurde noch das optische Verhalten der Cyklogallipharsäure untersucht. Die 3prozent. alkoholische Lösung der Säure zeigte sich im 200 mm-Rohr inaktiv.

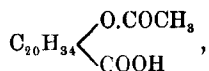
Die Ergebnisse der im Vorhergehenden referierten Untersuchung lassen sich sonach in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die Cyklogallipharsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{36}O_3$. Mit Pyridin liefert sie das Additionsprodukt: $C_{21}H_{36}O_3 \cdot C_5H_5N$.

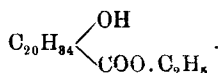
2. Sie ist eine einbasische Oxycarbonsäure



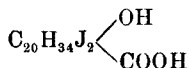
und liefert demgemäß ein Silbersalz $C_{21}H_{35}O_3Ag$ und ein Calciumsalz $(C_{21}H_{35}O_3)_2Ca$; sowie ein Acetylderivat:



und voraussichtlich auch ein Benzoylderivat, wie auch Alkylester; so den Äthylester:

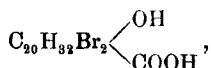


3. Die Cyklogallipharsäure vermag direkt zwei Atome Jod zu addieren und ist dadurch als eine ungesättigte Säure charakterisiert. Die Jodverbindung würde sonach der Formel:

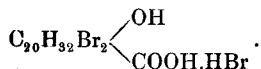


entsprechen.

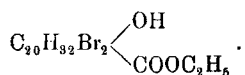
4. Außerdem liefert sie mit Brom durch Substitution — was aus der bei der Reaktion nebenher entstehenden Bromwasserstoffsäure hervorgeht —, eine Dibromcyklogallipharsäure



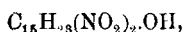
welche jedoch die Eigenschaft besitzt, ein Molekül Bromwasserstoff zu binden, resp. zu addieren:



Der Äthylester liefert einen Dibromcyklogallipharsäureäthylester:



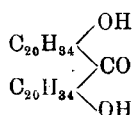
5. Salpetersäure verwandelt die Cyklogallipharsäure unter teilweiser Spaltung in zwei isomere Dinitroderivate von der Zusammensetzung:



welche durch activiertes Aluminium und durch Zinkstaub in wäßriger Lösung in grüngefärbte Nitroamidoderivate: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\cdot\text{NO}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, übergeführt werden.

Als Nebenprodukte treten bei der Nitrierung n-Buttersäure und Oxalsäure auf.

6. Beim Erhitzen auf 200° geht die Cyklogallipharsäure in Cyklogallipharsäureketoanhydrid:

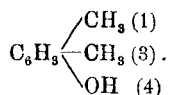


über.

7. Beim Erhitzen auf 250° liefert sie Cyklogallipharol: $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\cdot\text{OH}$, bezw. Cyklogallipharon: $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{CO}$.

8. Derselbe Körper wird bei der trockenen Destillation des cyklogallipharsauren Calciums erhalten; nebenher entstehen Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe, wahrscheinlich Hepten bis Undeken.

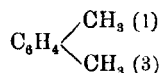
9. Ebenso entsteht Cyklogallipharol beim Schmelzen der Cyklogallipharsäure mit Kaliumhydroxyd bei 300° . Als Nebenprodukte treten dabei auf Essigsäure, Oxalsäure und ein Phenol, das 1. 3. 4. (m-) Xylenol:



10. Endlich entsteht derselbe Körper beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure mit wäßriger, 50 proz. Kalilauge im Druckrohr auf 150° .

11. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert die Cyklogallipharsäure zu Gallipharsäure: eine neue Hexadecylsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ mit dem Schmelzp. 54° (deren Silbersalz die Zusammensetzung besitzt: $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Ag}$), wobei als Nebenprodukte n-Buttersäure, Oxalsäure und Glycerin auftreten.

12. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert die Cyklogallipharsäure den dem 1. 3. 4. (m-) Xylenol entsprechenden Kohlenwasserstoff: das m-Xylol:



und als Nebenprodukte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe und Naphtalin.

13. Natriumamalgam und metallisches Natrium sind ohne Einwirkung.

14. Jodwasserstoff reduziert zu einer voraussichtlich den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zugehörigen Verbindung.

15. Die Cyklogallipharsäure ist optisch inaktiv.

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen besitzt die Cyklogallipharsäure mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit eine analoge Konstitution wie die von Knoevenagel u. A. dargestellten Cyklohexencarbonsäuren. Von diesen teilen nicht allein einige mit ihr die Färbung mit Ferrichlorid, sondern die Cyklogallipharsäure stimmt mit ihnen auch hinsichtlich ihrer allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_3$ überein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.
