

β -Cholestanol in die unlösliche Additionsverbindung übergeführt¹⁾. Das Filtrat der Komplexverbindung wurde konzentriert, alsdann mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Zur Entfernung des Alkohols aus der ätherischen Schicht wurde diese häufig mit Wasser gewaschen, dann zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so spießförmige Gebilde vom Schmp. 181—182°. Ausbeute etwa 0.5 g.

Mikroanalyse nach Pregl. 4.371 mg Sbst.: 13.385 mg CO₂, 4.98 mg H₂O.
 C₂₇H₄₈O. Ber. C 83.42, H 12.46.
 Gef. » 83.52, » 12.75.

Das ε -Cholestanol ist rechtsdrehend wie das β -Isomere.

$c = 0.324$. $l = 2$ dm. $\alpha = +0.22^\circ$. $[\alpha]_D^{+15} = +33.95^\circ$.

Das ε -Cholestanol ist in den üblichen Lösungsmitteln schwerer löslich als β -Cholestanol und besonders schwer löslich in Methylalkohol. Es gibt die Farbenreaktionen in derselben Weise wie β -Cholestanol und erweist sich auch wie dieses Brom gegenüber als gesättigt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das ε -Cholestanol ein Keton vom Schmp. 128—129°, das mit dem ebenso schmelzenden β -Cholestanon keine Schmelzpunktserniedrigung liefert. Die beiden Ketone sind also identisch.

338. Erwin Ott: Pyrogene Bildungsweisen des Kohlen-suboxyds aus γ -Lactonen.

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 6. Juli 1914.)

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure lassen sich Malonsäuren häufig in glatter Weise direkt in ihre Anhydride verwandeln²⁾, was bisher nur auf dem Umweg über die Dichloride³⁾ oder Halbchloride⁴⁾ möglich war. Bei der Übertragung dieser bei Zimmertemperatur verlaufenden Reaktion auf die Acetylen-dicarbonensäure wird nicht Acetylen-dicarbonensäure-anhydrid erhalten, sondern Acetoxy-maleinsäure-anhydrid, dessen Bil-

¹⁾ Durch einen besonderen Versuch haben wir uns überzeugt, daß diese Additionsverbindung an heißes Xylol reines β -Cholestanol abgibt.

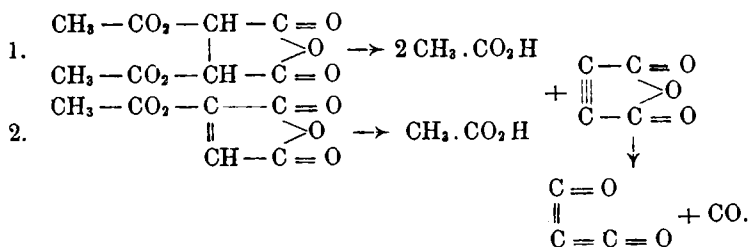
²⁾ E. Ott, A. 401, 163 [1913].

³⁾ Einhorn, A. 359, 150 [1908]; B. 39, 1222 [1906]. H. v. Diesbach, Dissert., München 1907.

⁴⁾ H. Staudinger und E. Ott, B. 41, 2208 [1908].

dung schon von Michael¹⁾ beim Erhitzen von Acetylen-dicarbonssäure mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr beobachtet worden war. Man kann seine Entstehung entweder durch Addition von Essigsäure an die dreifache Bindung des vielleicht primär entstehenden Acetylen-dicarbonssäure-anhydrids erklären, oder, was wahrscheinlicher ist, durch Umlagerung eines gemischten Anhydrids aus 1 Mol. Acetylen-dicarbonssäure und 1 Mol. Essigsäure. Die Entstehung solcher gemischter Anhydride mit Essigsäure ist bei den Malonsäuren nachgewiesen worden, gut krystallisierende gemischte Anhydride der Malonsäuren mit Diphenyl-essigsäure wurden inzwischen auch durch Anlagerung von Diphenylketen an disubstituierte Malonsäuren erhalten²⁾.

Die nahen Beziehungen des Acetoxy-maleinsäure-anhydrids zum Anhydrid der Acetylen-dicarbonssäure³⁾ treten bei der pyrogenen Zersetzung hervor, bei der es in Essigsäure, Kohlenoxyd, Kohlenoxyd und etwas Kohlendioxyd zerfällt. Bei dieser Zerlegung nimmt man zweckmäßig als Zwischenprodukt das Anhydrid der Acetylen-dicarbonssäure an, und zwar aus folgenden Gründen: Die den Verlauf der Reaktion kennzeichnende Essigsäure kann in einer Ausbeute bis gegen 90% der Theorie isoliert werden. Ferner liefern nur solche acetylierten 1.2-Dicarbonssäure-anhydride bei der pyrogenen Zerlegung in guter Ausbeute (bis etwa 42% der Theorie) Kohlenoxyd, die durch Abspaltung von Essigsäure in glatter Weise in Acetylen-dicarbonssäure-anhydrid übergehen können: So bildet sich aus Diacetyl-weinsäure-anhydrid (1) in etwa gleich guter Ausbeute wie aus dem Acetoxy-maleinsäure-anhydrid (2) Kohlenoxyd:



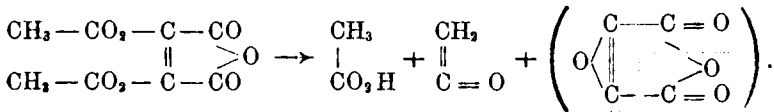
Dagegen liefert Diacetoxy-maleinsäure-anhydrid bei der pyrogenen Zerlegung nur eine sehr geringe Ausbeute (etwa 2% der

¹⁾ B. 28, 2511 [1895].

²⁾ H. Staudinger, E. Anthes und H. Schneider, B. 46, 3539 [1913].

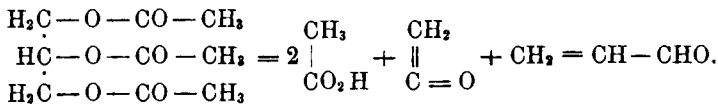
³⁾ Über Versuche zu seiner Darstellung durch Bromentziehung aus Dibrommaleinsäure-anhydrid vergl. W. Peter, Dissertation, S. 25 (Straßburg 1907); ferner O. Diels und W. Reinbeck, B. 43, 1271. [1910].

Theorie) an Kohlensuboxyd. Dafür werden reichliche Mengen von Essigsäure und Keten gebildet, was für etwa folgenden Verlauf der Zerlegung spricht:



Die in diesem Fall nur als Nebenreaktion auftretende Bildung von Kohlensuboxyd kann durch eine der Kohlensäurespaltung bei β -Lactonen entsprechende Lactonspaltung des angenommenen Zwischenproduktes erklärt werden. Doch beweist das Auftreten von fast 1 Mol. Kohlenoxyd bei der Zerlegung, daß als Hauptreaktion eine viel tiefer greifende Zersetzung stattfindet.

Das Auftreten von Keten wird bei der Spaltung von Acetylverbindungen häufiger beobachtet. So führte die Spaltung des Essigsäureanhydrids bekanntlich zu seiner Entdeckung¹⁾, als ein weiteres Beispiel sei die Spaltung des Triacetins (Glycerin-triacetats) angeführt, die in folgender Weise verläuft:



Andere Acetylverbindungen, wie das Glucose-pentaacetat und das Acetyl-äpfelsäure-anhydrid²⁾, spalten bei der Zerlegung nur Essigsäure ab, ohne Bildung von Keten.

Bei diesen Beispielen für die pyrogene Zerlegung von Acetylverbindungen tritt als gemeinsame Eigenschaft die Neigung zur Abspaltung von Essigsäure hervor, und es erhält dadurch der bei der Spaltung acetylierter γ -Lactone angenommene Reaktionsverlauf eine weitere Stütze.

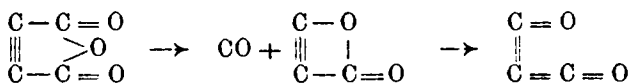
Die Zersetzung des als Zwischenprodukt angenommenen Acetylen-dicarbonensäure-anhydrids endlich kann mit der in dieser Gruppe von 1.2-Dicarbonensäure-Derivaten schon häufiger beobachteten Abspaltung von Kohlenoxyd verglichen werden. Diese tritt bekanntlich auf sowohl beim Oxalessigester³⁾, der dabei in Malonester übergeht, als auch beim Dioxo-bernsteinsäureester⁴⁾, der Oxo-malonester liefert. Ein noch klareres Bild vom Verlauf der Spaltung des Acetylen-dicarbonensäure-anhydrids erhält man durch die Annahme, daß

¹⁾ Wilsmore, Soc. 91, 1938 [1907]. ²⁾ Anschütz, A. 254, 166 [1889].

³⁾ Wislicenus, B. 27, 792 [1894]; Hantzsch, B. 27, 800 [1894].

⁴⁾ Anschütz und Pauly, B. 27, 1305 [1894].

dabei das Kohlenoxyd primär in der von Michael¹⁾ zur Diskussion gestellten tautomeren Form des β -Oxy-propionlactons entsteht. Dies lagert sich dann sogleich in die Diketenform um, die nach den Ausführungen von O. Diels²⁾ am besten mit den Eigenschaften des Kohlenoxyds in Einklang steht.



Diacetyl-weinsäure-anhydrid.

Das Anhydrid wird nach der Vorschrift von Wohl und Österlin³⁾ aus Weinsäure und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es ist daher bei der Billigkeit der Ausgangsmaterialien und den relativ sehr hohen Ausbeuten an Kohlenoxyd⁴⁾, die es bei der Spaltung liefert, ein sehr geeignetes Material für die Darstellung dieser bisher nur sehr schwer zugänglichen Verbindung. Bei sehr schnellem Überdestillieren kleiner Mengen geht es unter Atmosphärendruck zwischen 230° und 250° zum großen Teil unzersetzt über. Doch tritt dabei schon der charakteristische Geruch des Kohlenoxyds auf, das krystallisierende Destillat enthält beträchtliche Mengen von Essigsäure und schmilzt nach dem Abpressen unscharf zwischen 110 und 125° (statt 135°), wohl infolge Beimengung von Acetoxy-maleinsäure-anhydrid.

Zur Kohlenoxyd-Darstellung wurde das Anhydrid in einem sehr hoch angesetzten Fraktionierkolben aus Jenaer Glas (die Capillare wird durch einen seitlichen Ansatz eingeführt) unter Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe über eine glühende Platinspirale destilliert.

Schnelles Destillieren (bei einer Badtemperatur von 180—185°) erwies sich als vorteilhaft, die Temperatur der Spirale wird so reguliert, daß die Dämpfe gerade vollständig zersetzt werden und sich oberhalb der Spirale keine wesentlichen Mengen von Krystallen abscheiden. Der Druck stieg infolge der Gasentwicklung und der vorgeschalteten Absorptionslösung auf 25—30 mm. Zur möglichst vollständigen Zurückhaltung der Essigsäure aus dem Gasstrom wurde eine auf -80° abgekühlte Vorlage vorgeschaltet, das daraus entweichende Gas wurde zur Bestimmung der Ausbeute und zur Identifizierung des

¹⁾ B. 39, 1915 [1906]; 41, 925 [1908]. ²⁾ B. 41, 1233 [1908].

³⁾ B. 34, 1147 [1901].

⁴⁾ Aus Malonsäure werden nach Diels (B. 41, 85 [1908]) etwa 11% d. Th. erhalten. Durch die kürzlich beschriebene Ketonspaltung von β -Lactonen (A. 401, 167) im besten Fall 5% d. Th.

Kohlensuboxyds durch eine Lösung von Anilin in Xylol geleitet. Das gebildete Malonanilid ist darin fast unlöslich und scheidet sich während des Durchleitens in farblosen Krystallen vom Schmp. 223° ab, die durch Mischprobe identifiziert wurden. Geringe Mengen von Kohlensuboxyd sind in der kondensierten Essigsäure gelöst und werden nach beendigter Zerlegung durch kurzes Erwärmen auf Zimmertemperatur im Vakuum übergetrieben. Durch Einengen der von überschüssigem Anilin befreiten Mutterlauge im Vakuum erhält man noch kleine Mengen Malonanilid, beim vollständigen Abdampfen hinterbleiben Spuren von Acetanilid (herrührend von Keten). Aus 2.16 g Diacetylweinsäureanhydrid ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden 1.042 g Essigsäure (87 % d. Th.) und 1.08 g Malonanilid erhalten, was einer Ausbeute von 42.5 % d. Th. an Kohlensuboxyd entspricht. Der Kolbenrückstand betrug 0.17 g.

Das nebenher entstehende Kohlenoxyd wurde qualitativ nachgewiesen.

Acetoxymaleinsäureanhydrid.

Darstellung nach Wohl und Österlin (l. c.). Das Anhydrid zersetzt sich auffallend leichter als das Diacetylweinsäureanhydrid. Im absoluten Vakuum kann es bei 65° unzersetzt sublimiert werden, wobei man es in kompakten weißen Krystallkrusten vom Schmp. 91° erhält. Bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt zersetzt es sich allmählich, beim Erhitzen auf 140—150° tritt lebhaft Gasentwicklung unter Bräunung ein, während sich das Diacetylweinsäureanhydrid bei 150° noch kaum zersetzt. Die Spaltung wurde wie bei jenem durchgeführt (Badtemperatur 130°): 1.56 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) lieferten 0.437 g Essigsäure (73 % d. Th.) (Kühlung der Vorlage nur mit Kältemischung) und 0.935 g Malonanilid (37 % d. Th.), Kolbenrückstand 0.29 g.

Da sich das Anhydrid durch Erhitzen über freier Flamme leicht vollständig zersetzen läßt, wurden in diesem Fall Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auch quantitativ bestimmt (nach Absorption des Suboxyds durch Anilin).

0.39 g Subst. lieferten 44 ccm CO bei 20° und 720.5 mm. — 0.39 g Subst. lieferten eine 15.8 ccm $\frac{n}{10}$ -Barytwasser entsprechende CO₂-Menge.

Daraus berechnet sich das abgespaltene CO zu 69.4 %, das abgespaltene CO₂ zu 31 % der für ein Mol. berechneten Menge.

Diacetoxymaleinsäureanhydrid.

Darstellung aus Weinsäure nach Fenton¹⁾. Das Anhydrid steht in der Beständigkeit zwischen den beiden zuerst besprochenen. Die Zersetzung beginnt bei 150° und wird zwischen 180° und 200°

¹⁾ Soc. 65, 901 [1894]; 69, 551 [1896].

stürmisch. Es wurde bei einer Badtemperatur von 160—170° möglichst schnell durch den Hitzdraht zersetzt: 1.07 g Sbst. ($\frac{1}{200}$ Mol.) lieferten 0.2197 g Essigsäure (73.2% d. Th.) (Kühlung durch Kältemischung), 0.026 g Malonanilid (entsprechend einer Ausbeute von 2% d. Th. an Kohlenoxyd), ferner 0.07 g Acetanilid (entsprechend 10% d. Th. an Keten). Kolbenrückstand 0.1 g.

Kohlenoxyd und Kohlendioxyd wurden wie oben bestimmt:

0.26 g Sbst. lieferten 29 ccm CO bei 20° und 720.5 mm. — 0.27 g Sbst. lieferten eine 17.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Barytwasser entsprechende CO₂-Menge.

Daraus berechnet sich das abgespaltene CO zu 91.47%, das abgespaltene CO₂ zu 70% der für ein Mol. berechneten Menge.

Durch die reichliche Bildung sowohl von CO als auch von CO₂ wird der tiefgreifende Zerfall des Moleküls gut gekennzeichnet.

Triacetin.

Die Spaltung wurde zum Vergleich wie bei den acetylierten γ -Lactonen durchgeführt. Badtemperatur 155°.

7.778 g Sbst. lieferten 5 g durch Kältemischung kondensierbare Flüssigkeit, die sich als eine Lösung von Acrolein in Eisessig erwies, 1 g bei —80° kondensierbare Lösung von Eisessig in Acrolein und 1.216 g Acetanilid (entsprechend 26% d. Th. an Keten). Aus dem Destillat der zweiten Vorlage wurde durch zweimalige Destillation 0.8 g reines Acrolein (Sdp. 50—52°) (40% d. Th.) isoliert; die Essigsäure ging zwischen 100—120° über, die hochsiedenden Anteile wurden durch Titration identifiziert. Bei dieser sehr glatt verlaufenden Spaltung hinterbleibt kein Kolbenrückstand.

Berichtigungen.

- Jahrg. 47, Heft 9, S. 1830, 71 mm v. o. lies: *o*- statt *p*-Brom-dimethylanilin.
 » 47, » 9, » 1830, 87 mm v. o. lies: *o*- statt *m*-Brom-diäthylanilin.
 » 47, » 9, » 1838, 147 mm v. o. lies: *o*- statt *m*-Brom-diäthylanilin.
 » 47, » 11, » 2165, 16 mm v. o. lies: konzentrierte statt krystallisierte Schwefelsäure.