

und aus Aceton + Chloroform umkrystallisiert; es gelang aber nicht, die Verbindung rein zu erhalten.

0.1946 g Sbst.: 0.2114 g AgBr. — $C_6H_8O_6Br_2$. Bei. Br 47.87. Gef. Br 46.23.

Weiß, rosettenförmig angeordnete Nadeln, Schmp. 117–120°.

Die Salze der *cis*-Aconitsäure sind von denen der *trans*-Säure leicht zu unterscheiden. Das neutrale Natriumsalz scheidet sich beim Eindunsten der wäßrigen Lösung als glasige Haut ab, die langsam zu einem weißen Pulver eintrocknet. Das Bariumsalz fällt als flockiger, nicht so gallertartiger Niederschlag wie das *trans*-Salz aus; nach dem Trocknen bei 105° enthält es noch Krystallwasser ($[C_6H_8O_6]_2Ba_3 + 2H_2O$. Ber. Ba 52.16. Gef. Ba 51.55). Das Kupfersalz ist wasserlöslich; wird die Lösung auf 70° erwärmt, so fällt der blaugrüne Niederschlag des *trans*-Salzes aus.

Warschau, Technische Hochschule.

399. R. Malachowski, M. Giedroyc und Z. Jerzmanowska: Untersuchungen über Aconitsäuren, II.: Konstitution und Bildungsart der Aconitsäure-anhydride.

(Eingegangen am 27. Oktober 1928.)

Es sind im Laufe der Zeit zwei intramolekulare Aconitsäure-anhydride bekannt geworden. Wird Aconitsäure mit technischem Acetylchlorid gekocht, so bildet sich die sog. Anhydrosäure¹⁾, die in reinem Zustande bei 78.5° schmilzt; nimmt man aber zur Dehydratation Essigsäure-anhydrid²⁾ oder ein vollkommen PCl_3 -freies Acetylchlorid³⁾, so läßt sich ein enolisches Anhydrid fassen, welches bei 135° schmilzt und als Hydroxy-anhydrosäure bezeichnet wird. Die Frage nach der Konstitution und Bildungsart dieser isomeren Verbindungen ist bis jetzt unentschieden geblieben.

In der voranstehenden Abhandlung ist gezeigt worden, daß es einen bestimmten genetischen Zusammenhang gibt zwischen je einer Aconitsäure und einem der beiden Anhydride: Die Anhydrosäure hat sich auf Grund ihrer Beziehungen zu der *cis*-Aconitsäure (I^{3a}) als das *cis*-Anhydrid erwiesen; ebenso leitet sich von der gewöhnlichen *trans*-Aconitsäure (II) die Hydroxy-anhydrosäure ab, die demgemäß fortan als *trans*-Anhydrid bezeichnet werden soll. Bedenkt man, daß sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Säure bei innerer Anhydrid-Bildung in zweifacher Weise reagieren können, so ergeben sich für das *cis*-Anhydrid die allein möglichen Formeln III und IV, während für das enolische *trans*-Anhydrid die Strukturbilder V und VI in Betracht kommen.

Die endgültige Wahl zwischen den Formeln III und IV für das *cis*-Anhydrid zu treffen, gelang, indem wir von den interessanten Beobachtungen von Pfeiffer und Böttler⁴⁾ über die chinoide Natur des Maleinsäure-

¹⁾ Easterfield, Sell, Journ. chem. Soc. London **61**, 1009 [1892]; Anschütz, Bertram, B. **37**, 3967 [1904].

²⁾ Verkade, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 381 [1921].

³⁾ Bland, Thorpe, Journ. chem. Soc. London **101**, 1490 [1912].

^{3a)} vergl. die Übersichts-Tafel auf S. 2527.

⁴⁾ B. **51**, 819 [1918].

anhydrids Gebrauch machten. Pfeiffer und Böttler haben gezeigt, daß Maleinsäure-anhydrid und Derivate desselben, wie z. B. das Citraconsäure-anhydrid, mit vielen aromatischen Verbindungen tiefgefärbte, chinhydron-artige Addukte bilden, von denen besonders die mit Dimethyl-anilin und Hydrochinon entstehenden charakteristisch sind. Itaconsäure-anhydrid gibt diese Färbungen nicht. Die Verbindungen III und IV sind aber nichts anderes, als Carboxyl-Derivate des Citracon- bzw. Itaconsäure-anhydrids; es sollte also nur die Verbindung III chinoide Eigenschaften bekunden. Als wir nun das *cis*-Anhydrid auf sein Verhalten gegen obige Reagenzien prüften, fanden wir, daß es mit Dimethyl-anilin sofort eine tiefrote, mit Hydrochinon in ätherischer Lösung eine gelbe Färbung gibt, die in Aussehen und Intensität denen beim Citraconsäure-anhydrid gleich waren. Damit ist für das *cis*-Anhydrid die schon von Easterfield und Sell (l. c.) befürwortete Formel III einer [2.5-Diketo-2.5-dihydro-furyl-3]-essigsäure bewiesen.

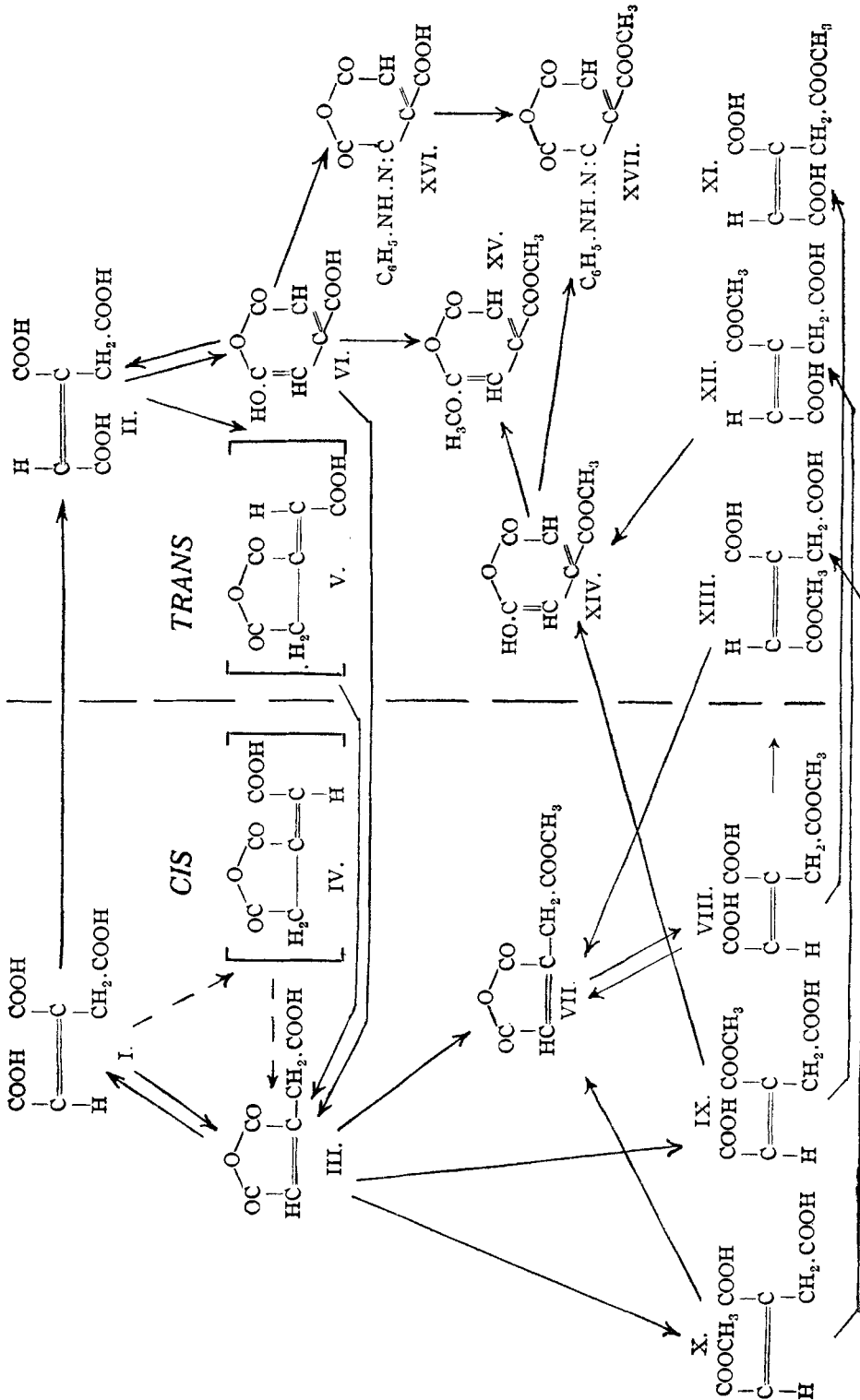
Die Entscheidung zwischen den Formeln V und VI im Falle des *trans*-Anhydrids ist weit schwieriger. Bekanntlich läßt sich das *trans*-Anhydrid durch Schmelzen oder Einwirkung von Phosphortrichlorid in das *cis*-Anhydrid umlagern. Es war hauptsächlich dieser Umstand, der Thorpe und ebenso Verkade bewog, dem *trans*-Anhydrid die Formel V zuzuweisen. Es läßt sich aber einwenden, daß man derartige Hydroxyl-Formen bei einen Fünfring bildenden Anhydriden bis jetzt nicht beobachtet hat; so erweist sich z. B. das Itaconsäure-anhydrid als nicht im geringsten enolisiert. Die Formel VI aber stellt ein Carboxyl-Derivat des Glutaconsäure-anhydrids dar; in diesem Fall erscheint das Auftreten der Enolform geradezu geboten. Die erwähnte Umlagerung in die *cis*-Form ist freilich dann nicht so leicht verständlich, weil sie mit einer Ringänderung verbunden wäre, sie findet aber eine gewisse Analogie in der Ringsomerie der Zucker⁵⁾.

Um das Problem eindeutig zu lösen, haben wir die Monomethylester der Aconitsäuren in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die Theorie sieht die Existenz von sechs verschiedenen isomeren Aconitsäure-monomethylestern voraus; es gelang, sie sämtlich der Reihe nach darzustellen.

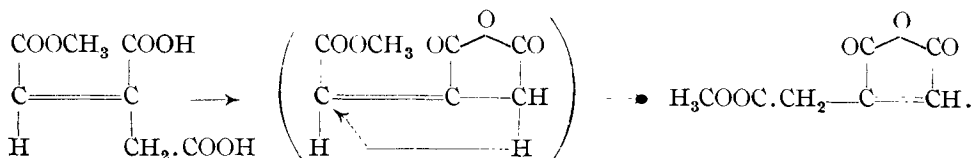
Den α -*cis*-Ester (VIII) gewannen wir durch Methylierung des *cis*-Anhydrids mit Diazo-methan zu einem Anhydro-ester (VII) und nachträgliche Hydrolyse. Diese Konstitution des entstandenen Monomethylesters wird durch die leicht erfolgende Rückbildung des Anhydro-esters bestätigt.

Als eine geeignete Bildungsweise der β -*cis*- und γ -*cis*-Ester erschien die Addition von Methylalkohol an das *cis*-Anhydrid. Tatsächlich gelang es, das primär entstehende Mono-ester-Gemisch auf Grund verschiedener Äther-Löslichkeit in zwei Bestandteile zu zerlegen, von denen der in größerer Menge auftretende den Schmp. 102–104° besaß, der andere aber, der sich als in Äther weniger löslich erwies, erst bei 126 bis 127° schmolz. Als man die beiden Verbindungen mit Essigsäure-anhydrid behandelte, gab der Ester vom Schmp. 102–104° zunächst kein isolierbares Dehydratations-Produkt, hingegen lieferte der Ester vom Schmp. 127° glatt den Anhydro-ester (VII). Dieses Ergebnis, wenngleich

⁵⁾ vergl. auch Hill, Whelen, Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2235 [1928].



unerwartet, gibt sofort Aufschluß über die Konstitution der beiden Isomeren. Der Ester vom Schmp. 127° kann nur der γ -*cis*-Ester (X) sein. Die Reaktion mit Essigsäure-anhydrid ist so zu deuten, daß zunächst unter Wasser-Abspaltung ein unbeständiges *cis*-Carbomethoxy-itaconsäure-anhydrid entsteht, das sich sofort zum Anhydro-ester (VII) isomerisiert:



Für den in größerer Menge entstandenen Ester vom Schmp. 102–104° ergibt sich dann ohne weiteres die Konstitution des β -*cis*-Esters (IX). Es bewährt sich demnach auch hier die Regel von Wegscheider⁶⁾, daß vorzugsweise das stärker saure Carboxyl verestert wird.

Die *trans*-Ester stellten wir dar durch Umlagerung der *cis*-Derivate im direkten Sonnenlicht oder im Quarz-Lampenlicht unter Brom-Zusatz. Daß die ihnen zugeschriebenen Konstitutions-Formeln XI, XII und XIII richtig sind, geht aus der Prüfung der α -*trans*- und γ -*trans*-Ester auf ihr Verhalten gegen Essigsäure-anhydrid hervor. Der α -*trans*-Ester (XI) reagierte überhaupt nicht, wie es nach seiner fumaroiden Struktur zu erwarten war; aus dem γ -*trans*-Ester (XIII) entstand relativ leicht der Anhydro-ester (VII) — ein Gegenstück zu der weiter oben besprochenen Reaktion des γ -*cis*-Esters, nur ist hier als Übergangsform das labile *trans*-Carbomethoxy-itaconsäure-anhydrid anzunehmen.

Der γ -*trans*-Ester kann auch aus dem α -*cis*-Ester dargestellt werden, wenn letzterer geschmolzen wird. Diese interessante Reaktion beruht ebenfalls auf der Wanderung des H-Atoms, die so stattfindet, daß zugleich die stabilere *trans*-Form entsteht.

Einmal im Besitz aller Acnitsäure-monomethylester, wandten wir uns zur eigentlichen Aufgabe, die Konstitution des *trans*-Anhydrids zu bestimmen. Zunächst wurde die Addition von Methylalkohol an das *trans*-Anhydrid untersucht. Je nachdem die Formel V oder VI richtig ist, sollte sich ein Gemisch der α - und β -*trans*- oder α - und γ -*trans*-Ester bilden. In Wirklichkeit ließ sich aber nur der in beiden Fällen gleich zu erwartende α -*trans*-Ester isolieren, so daß damit keine Entscheidung erreicht wurde.

Bei den folgenden Versuchen bildete der β -*cis*-Ester (IX) den Ausgangspunkt. Aus der Struktur dieses Esters folgt, daß er bei der Dehydratation, falls diese überhaupt eintreten sollte, die Verbindung XIV bilden müßte. Eine identische Verbindung dürfte aber aus dem *trans*-Anhydrid von der Formel VI durch Veresterung der freien Carboxylgruppe entstehen; sollte die Formel V richtig sein, so wären die beiden Körper verschieden.

Zunächst hatten wir keinen Erfolg in dieser Richtung. Wird das *trans*-Anhydrid mit Diazo-methan verestert, so entsteht gleich ein Dimethyl-Derivat; die Zwischenstufen lassen sich nicht fassen. Die Dehydratation des β -*cis*-Esters bereitet ebenfalls Schwierigkeiten; in Anbetracht der *trans*-Stellung der freien Carboxylgruppen erfordert der Ringschluß eine

⁶⁾ Monatsh. Chem. 18, 629 [1897].

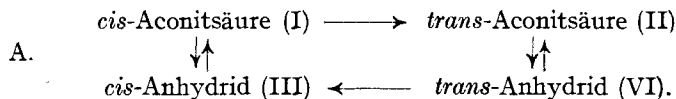
höhere Temperatur. Die Bildung eines Enol-Anhydrids kann zwar nachgewiesen werden, es ist aber nicht möglich, es rein zu isolieren, da bald Zersetzung eintritt. Wir versuchten deshalb, unter Verzicht auf die Reindarstellung des Körpers, ihn durch Überführung in ein beständiges Derivat zu „stabilisieren“. Dazu eignete sich die schon längst erkannte Fähigkeit der Enole, mit Diazoverbindungen zu kuppeln. Speziell bei den Derivaten des Glutaconsäure-anhydrids (d. h. des 6-Oxy- α -pyrons) geht die Kuppelungs-Reaktion rasch und quantitativ vor sich⁷⁾.

Nach einigen Tastversuchen gelang es in der Tat, aus dem β -*cis*-Ester direkt das Kuppelungs-Produkt von der Formel XVII zu erhalten. Als nunmehr das *trans*-Anhydrid ebenfalls gekuppelt und das entstandene Derivat XVI methyliert wurde, entstand die identische Verbindung. Damit ist die Konstitution des *trans*-Anhydrids im Sinne der Formel VI entschieden.

Dieser Nachweis läßt sich noch auf anderem Wege bestätigen: Im Gegensatz zum β -*cis*-Ester kann der β -*trans*-Ester erwartungsgemäß glatt in das cyclische Anhydrid (XIV) übergeführt werden, einen krystallisierten, sich mit FeCl₃ smaragdgrün färbenden Körper. Mit Diazo-methan entsteht daraus quantitativ die Verbindung XV, die sich als identisch mit dem schon erwähnten Dimethylierungs-Produkt des *trans*-Anhydrids erweist.

Es ist also das *trans*-Anhydrid (d. h. die Hydroxy-anhydrosäure von Bland und Thorpe) ihrer Konstitution nach die 6-Oxy- α -pyron-4-carbonsäure (VI). Diese Formulierung steht im Einklang mit dem gesamten Charakter der Verbindung; doch ist in einem Falle der Reaktionsverlauf ein anderer, als man ihn von einem 6-Oxy- α -pyron-Derivat erwarten sollte. Durch Einwirkung von Brom hofften wir, wie in analogen Fällen⁸⁾, ein Monobrom-Derivat und von diesem aus die unbekanntes γ -Brom-aconitsäure zu erhalten; es erfolgte aber Substitution und Addition zugleich unter Bildung eines unbeständigen, schwer zu reinigenden Tribrom-Derivates.

Nachdem nunmehr die Struktur der Aconitsäuren und der Aconitsäureanhydride endgültig festgestellt worden ist, läßt sich auch eine bestimmte Ansicht über den Mechanismus der Anhydrid-Bildung entwickeln. Die Meinung von Verkade⁹⁾, es handele sich um die Reihenfolge: Aconitsäure (Schmp. 195⁰) \rightarrow „labile“ Aconitsäure (Schmp. 173⁰) \rightarrow „labile“ Hydroxy-anhydrosäure (Schmp. 135⁰) \rightarrow Anhydrosäure (Schmp. 78.5⁰), ist offenbar nicht mehr zu halten. Der genetische Zusammenhang zwischen den Aconitsäuren und ihren Anhydriden läßt sich zunächst in der folgenden einfachen Weise formulieren:

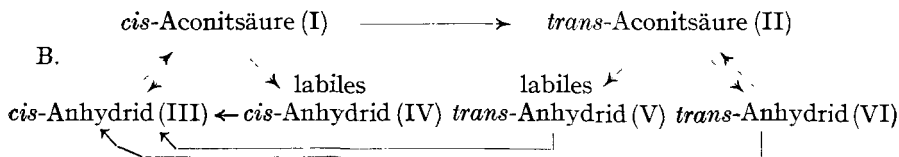


Es kann aber auch angenommen werden, und es ist sogar wahrscheinlicher, daß sowohl bei der *cis*-, als der *trans*-Aconitsäure die Anhydrid-Bildung doppelt verlaufen kann:

⁷⁾ R. Malachowski, Roczniki Chemji **6**, 27, 768 [1926], **7**, 579 [1927].

⁸⁾ R. Malachowski, a. a. O.

⁹⁾ a. a. O.



Zur Klärung dieser Frage haben wir sowohl die Dehydratation der *trans*-Aconitsäure als auch die Umlagerung des *trans*-Anhydrids (VI) quantitativ untersucht. Die Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 niedergelegt.

Tabelle 1. Umlagerung des *trans*-Anhydrids.

Versuchsnummer	Ausgangsprodukte						Reaktionsbedingungen		Erhalten	
	<i>trans</i> -Anhydrid	CH ₂ CO. Cl	PCl ₃	Essig- säure- anhydrid	Essig- säure	CHCl ₃	Zeit	Temp.	<i>trans</i> - An- hydrid	<i>cis</i> -An- hydrid
1	5 g	20 g	—	—	—	—	9 Stdn.	60—70°	—	Spuren
2	4 g	8 g	—	—	—	20 g	6 „ *)	60—70°	2.9 g	„
3	4 g	8 g	—	—	—	20 g	19 „ *)	60—70°	—	„
4	5 g	7 g	0.5 g	—	3 g	25 g	5½ „ *)	60—70°	—	3.5 g
5	4 g	—	—	4 g	—	—	2½ „	45°	3.4 g	0.1 g
6	5 g	—	—	2 g	3 g	—	5 Min.	42—43°	4.6 g	—
7	5 g	—	—	2 g	3 g	—	2 Stdn.	42—43°	4.25 g	0.25 g
8	5 g	—	—	2 g	3 g	—	4 „	42—43°	4.0 g	0.5 g

*) Gekocht bis zur vollständigen Auflösung des *trans*-Anhydrids.

Aus den Daten der Tabelle 1 ersieht man, daß die Umlagerung vor allem, wie schon Verkade gefunden hat, durch Phosphortrichlorid begünstigt wird. Reines Acetylchlorid wirkt kaum umlagernd, trotzdem das *trans*-Anhydrid bei genügend langer Reaktionsdauer vollständig verbraucht wird. Etwas stärker ist die Wirkung von Essigsäure-anhydrid, und besonders von Essigsäure. In der Tabelle 2 sind die Ausbeuten von *cis*- und *trans*-

Tabelle 2. Dehydratation der *trans*-Aconitsäure.

Versuchsnummer	Ausgangs- produkte		Reaktions- bedingungen		Erhalten				
	<i>trans</i> - Aconitsäure	Essig- säure- anhydrid	Zeit	Temp.	<i>trans</i> -Anhydrid		<i>cis</i> -Anhydrid		Gesamt- aus- beute %
					in g	in %	in g	in %	
9	10 g (189°)	10 g	14 Tage	0—3°	4.05	45.2	3.7	41.2	86.4
10	5 g (189°)	5 g	24 Stdn.	18—22°	2.05	45.7	1.95	43.5	89.2
11	10 g (189°)	10 g	2½ „	41—43°	3.3	36.8	4.2	46.8	83.6
12	10 g (189°)	10 g	1½ „	59—60°	1.7	19.0	5.15	57.4	76.4
13	10 g (189.5°)	10 g	2½ „	41—43°	3.3	36.8	4.25	47.4	84.2
14	10 g (189.5°)	10 g	1½ „	59—60°	1.6	18.0	5.8	64.7	82.7
15	10 g (191°)	10 g	45 „	23—24°	3.9	43.5	3.6	40.1	83.6
16	10 g (191°)	10 g	5 „	42—43°	3.4	37.9	4.0	44.6	82.5
17	10 g (191°)	10 g	6½ „	43—45°	3.1	34.6	4.4	49.0	83.6
18	5 g (193°)	5 g	2½ „	42—43°	1.65	36.8	2.2	49.0	85.8

Anhydrid zusammengestellt, die man erzielt, wenn Aconitsäuren von verschiedenem Reinheitsgrad mit Essigsäure-anhydrid unter Variation der Zeit und Reaktions-Temperatur behandelt werden. Man sieht sofort, daß die niemals unter 40% fallenden Ausbeuten an *cis*-Anhydrid keineswegs durch die Umlagerung des *trans*-Anhydrids allein gerechtfertigt werden können. In Übereinstimmung damit sind die Zahlenwerte von Bland und Thorpe, die mit PCl_3 -freiem Acetylchlorid gegen 40% als *trans*-Anhydrid, den Rest aber (genaue Angabe fehlt) als *cis*-Anhydrid erhielten. Die von Verkade erreichten Ausbeuten von 70–85% an freilich nicht ganz reinem *trans*-Anhydrid erscheinen uns unverständlich.

Hiermit ist also bewiesen, daß unter der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid oder Acetylchlorid die *trans*-Aconitsäure gleichzeitig nach zwei Richtungen reagiert. Es liegt nahe, einen analogen Verlauf bei der *cis*-Aconitsäure anzunehmen, wie es im Schema II geschehen ist, hier scheint jedoch ein strenger Beweis nicht so leicht durchzuführen zu sein.

Die in der Tabelle 2 angeführten Zahlen beziehen sich auf die experimentell erhaltenen Mengen der beiden Anhydride. Will man daraus auf die relative Leichtigkeit schließen, mit der der Ringschluß nach V oder VI stattfinden kann, so ist vor allem eine Korrektur für die sekundär verlaufende Umlagerung des *trans*-Anhydrids (VI) anzubringen; außerdem ist eine Aufklärung der größtenteils mechanischen, im Mittel 15% betragenden Verluste nötig. Diese das ursprüngliche Bild verändernden Nebenfaktoren suchten wir nun dadurch zu eliminieren, daß wir eine Art „blinder Versuche“ anstellten. Einerseits wurde reinste *trans*-Aconitsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäure-anhydrid zur Reaktion gebracht und die sich bildenden Anhydride quantitativ bestimmt. Zugleich behandelte man die fertigen Anhydride im passend gewählten Verhältnis mit einem solchen Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Essigsäure, wie es sich am Schluß der Versuche der ersten Reihe ergeben mußte. Die Bestimmungen sind bei zwei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden (Tabellen 3 und 4); die nötige Zeit ergab sich aus Vorversuchen.

Tabelle 3.

T = 42.0–43.0°.

Nr.	Ausgangsprodukte	Zeit	<i>trans</i> -Anhydrid	<i>cis</i> -Anhydrid
19	5.00 g Aconitsäure (195°) + 5.0 g Essigsäure-anhydrid	4 Stdn.	1.85 g	2.06 g
20	5.00 g „ (195°) + 5.0 g „	5 „	1.75 g	2.15 g
21	2.30 g <i>trans</i> -Anhydrid; 2.00 g <i>cis</i> -Anhydrid; 2.0 g Essigsäure-anhydrid; 3.0 g Essigsäure	5 Min.	1.95 g	1.90 g
22	2.30 g <i>trans</i> -Anhydrid; 2.00 g <i>cis</i> -Anhydrid; 2.0 g Essigsäure-anhydrid; 3.0 g Essigsäure	2 Stdn.	1.70 g	2.10 g
23	2.30 g <i>trans</i> -Anhydrid; 2.00 g <i>cis</i> -Anhydrid; 2.0 g Essigsäure-anhydrid; 3.0 g Essigsäure	4 „	1.50 g	2.26 g

Tabelle 4. $T = 19.0-20.5^{\circ}$.

Nr.	Ausgangsprodukte	Zeit	<i>trans</i> -Anhydrid	<i>cis</i> -Anhydrid
24	5.00 g Aconitsäure (195 ⁰) + 5.0 g Essigsäure-anhydrid	37 Std.	2.20 g	1.88 g
25	5.00 g Aconitsäure (195 ⁰) + 5.0 g Essigsäure-anhydrid	61 „	2.07 g	1.93 g
26	2.50 g <i>trans</i> -Anhydrid; 2.00 g <i>cis</i> -Anhydrid; 2.0 g Essigsäure-anhydrid; 3.0 g Essigsäure	37 Std.	2.15 g	1.88 g
27	2.50 g <i>trans</i> -Anhydrid; 2.00 g <i>cis</i> -Anhydrid; 2.0 g Essigsäure-anhydrid; 3.0 g Essigsäure	61 „	2.05 g	1.93 g

Die anzubringenden Korrekturen ergeben sich, indem man den Gesamtverlust (für das *trans*-Anhydrid), resp. den Gesamtzuwachs (für das *cis*-Anhydrid), um die Hälfte des für die gegebene Zeit berechneten Umlagerungswertes vermindert, da sich ja die Anhydride erst allmählich bilden. Es sei z. B. der korrigierte Wert für das *trans*-Anhydrid bei 42—43⁰ berechnet. Gesamtverlust nach 4 Std. (Vers. 23): 0.80 g; Umlagerungswert für 4 Std. (aus dem Mittel der Vers. 20—23): 0.45 g; Korrektur: $0.80 - 0.45/2 = 0.57$ g, die zu den im Vers. 19 erhaltenen 1.85 g zu addieren sind. Schließlich bekommt man folgende Werte, die ganz gute Übereinstimmung zeigen und bis auf $\pm 1\%$ genau sein dürften.

Es entsteht primär aus 5.00 g *trans*-Aconitsäure:

T	<i>cis</i> -Anhydrid	<i>trans</i> -Anhydrid
19.0—20.5 ⁰	1.98 g = 44.1 %	2.42 g = 54.0 %
42.0—43.0 ⁰	2.04 g = 45.5 %	2.46 g = 54.9 %

Es kann also das Bildungsverhältnis der beiden Anhydride unabhängig von der Temperatur etwa gleich 5 (*trans*):4 (*cis*) gesetzt werden. Durch die sekundäre Umlagerungs-Reaktion wird freilich dieses Verhältnis, und damit auch die praktische Ausbeute, immer mehr zugunsten der *cis*-Form umgestaltet.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Aconitsäure-anhydride.

Man erhält die beiden Anhydride mit guter Ausbeute und im reinen Zustand, wenn man nach dem Vorschlage von Verkade Essigsäure-anhydrid anwendet und folgendermaßen verfährt: Die einmal aus Äther und konz. Salzsäure krystallisierte Aconitsäure (Schmp. nicht unter 182⁰) wird in feinpulvertem Zustande mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäure-anhydrid einige Stunden auf 40—45⁰ erwärmt oder 2—3 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Man erkennt das Ende der Reaktion durch Entnehmen einer Probe von *trans*-Anhydrid, das nicht unter 130⁰ klar schmelzen soll. Ist die Reaktion vollendet, so wird abgenutscht und zuerst 2-mal mit einer Mischung von Acetylchlorid und Chloroform (1:3), dann mit Chloroform gewaschen. Es hinterbleibt reines, bei 134—135⁰ schmelzendes *trans*-Anhydrid; Ausbeute 35—45% je nach der Reaktions-Temperatur und dem Reinheitsgrad der angewandten Aconitsäure. Sollte ein zu niedrig schmelzendes Produkt entstanden sein, so empfiehlt sich, wie schon früher hervorgehoben wurde, eine Nachbehandlung mit Essigsäure-anhydrid. Das *trans*-Anhydrid ist

gewöhnlich etwas gelb gefärbt; rein weiß erhält man es, wenn das zur Dehydratation angewandte Essigsäure-anhydrid zuvor mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt wird; doch sind dann die Ausbeuten geringer.

Zur Gewinnung des *cis*-Anhydrids wird das Filtrat zusammen mit der Waschflüssigkeit im Vakuum-Exsiccator bis zum vollständigen Verschwinden des Essigsäure-Geruches aufbewahrt; die zurückbleibende, trockne Masse extrahiert man erschöpfend mit kochendem Benzol. Beim Erkalten krystallisiert das Additionsprodukt des *cis*-Anhydrids mit $\frac{1}{2}$ C₆H₆. Man erhält 45–50% Ausbeute an benzol-freiem Anhydrid vom Schmp. 74°. Zur Reinigung wird aus Benzol umkrystallisiert. Die Gesamtausbeute beträgt 80–85%.

cis-Aconitsäure-anhydro-ester (VII).

Man löst 2 g *cis*-Anhydrid in 30 ccm Äther und fügt auf einmal die berechnete Menge ätherischer Diazo-methan-Lösung hinzu. Mehrere Portionen werden vereinigt und nach dem Abfiltrieren von einem geringen Niederschlage auf dem Wasserbade eingengt. Der ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert; bei 2–8 mm Druck und 140–150° geht unter teilweiser Zersetzung eine farblose, ziemlich bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit über. Ausbeute 40–75% der Theorie.

0.3160 g Subst.: 0.5740 g CO₂, 0.1073 g H₂O. — 0.1340 g Subst. verbrauchten 15.89 ccm n₁₀-NaOH.

C₇H₆O₅ (zweibas.). Ber. C 49.41, H 3.53, Äquiv.-Gew. 85.0.

Gef. „ 49.53, „ 3.80, „ 84.3.

$d_4^{20} = 1.3318$, $n_D^{20} = 1.48350$; Mol.-Refrakt. Ber. 35.18, gef. 36.47.

Beim Stehen erstarrt das Öl zu einem Brei von Krystallnadeln, die bei 37–38° schmelzen. Wenig löslich in Wasser, etwas mehr in Äther, leicht in Benzol. Gibt mit verd. Natronlauge eine orangegelbe Färbung, die nach dem Ansäuern verschwindet. Mit Dimethyl-anilin entsteht eine tiefrote, mit Hydrochinon eine gelbe Färbung. Wird die Verbindung mit der 10-fachen Menge Wasser 1 Stde. geschüttelt, so treten diese Färbungen nicht mehr auf, denn hierbei erfolgt Hydrolyse zum

cis-Aconitsäure- α -monomethylester (VIII),

der durch Eindunsten der wäßrigen Lösung über Schwefelsäure gewonnen wird. Er wird aus Äther oder einer Mischung von Aceton und Benzol krystallisiert; aus diesen Solvenzien scheidet er sich in flächenreichen, farblosen, dünnen Tafeln ab, die bei 101–102° (korr.) konstant schmelzen. Ausbeute 56% an reinem Produkt.

0.1333 g Subst.: 0.2193 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1088 g Subst. verbrauchten 11.49 ccm n₁₀-NaOH.

C₇H₈O₆ (zweibas.). Ber. C 44.68, H 4.25, Äquiv.-Gew. 94.0.

Gef. „ 44.87, „ 4.47, „ 94.7.

Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, nicht löslich in Benzol. Mit Essigsäure-anhydrid versetzt, geht der Ester bald in Lösung; nach Entfernung des Lösungsmittels bleibt der Anhydro-ester VII in quantitativer Ausbeute zurück.

cis-Aconitsäure- β -monomethylester (IX) und *cis*-Aconitsäure- γ -monomethylester (X).

Man erhält ein Gemisch dieser Ester, wenn das *cis*-Anhydrid mit der 10-fachen Menge absol. Methylalkohol 1 Stde. auf 40° erwärmt wird. Die zunächst grünlichgelbe Lösung entfärbt sich bald; sie wird im Vakuum-Exsiccator zur Trockne verdampft, bis eine weiße, krystalline Masse zurückbleibt, die ein bei 80—90° schmelzendes Gemisch beider Ester ist. Die Trennung wird so ausgeführt, daß man 20 g des Gemisches in 300—400 ccm Äther löst und auf etwa 50 ccm einengt. Nach 2-tägigem Stehen (nicht kratzen!) krystallisiert der γ -*cis*-Ester. Das Filtrat wird weiter in einem Wasserbade von 50—60° bis auf ein kleines Volumen eingengt; beim Stehen scheiden sich dann die undeutlichen Krystalle des β -*cis*-Esters ab. Zur Reinigung werden beide Ester einige Male aus Äther umkrystallisiert; dabei geht aber viel verloren, und man erhält zuletzt nur 5—10% des γ -Esters und 20—35% des β -Esters in reinem Zustande. Die Trennung ist nicht leicht; denn es gelingt nicht immer, die Konzentration der ätherischen Lösung so zu treffen, daß der γ -Ester allein auskrystallisiert.

Der γ -*cis*-Ester (X) krystallisiert aus Aceton + Benzol in treppenförmig angeordneten, stumpfwinkligen Prismen vom Schmp. 126—127° (korr.). In reinem Zustande ist er in Äther wenig löslich, leicht in Wasser und Alkohol; die Mischprobe mit dem α -*cis*- oder β -*cis*-Ester ergibt Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.1601 g Subst.: 0.2637 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1508 g Subst. verbrauchten 16.03 ccm n_{10} -NaOH.

C₇H₈O₆ (zweibas.). Ber. C 44.68, H 4.25, Äquiv.-Gew. 94.0.
Gef. „ 44.92, „ 4.38, „ 94.1.

Der β -*cis*-Ester (IX) krystallisiert aus Aceton + Benzol in langen, rosettenförmig angeordneten, prismatischen Nadeln, die bei 102—104° (korr.) schmelzen. In Mischung mit dem α -*cis*-Ester vom Schmp. 102° tritt starke Schmelzpunkts-Depression ein. Löslich in Äther, Alkohol, Wasser.

0.2053 g Subst.: 0.3364 g CO₂, 0.0811 g H₂O. — 0.1440 g Subst. verbrauchten 15.26 ccm n_{10} -NaOH.

C₇H₈O₆ (zweibas.). Ber. C 44.68, H 4.25, Äquiv.-Gew. 94.0.
Gef. „ 44.69, „ 4.39, „ 94.4.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf den γ -*cis*-Ester (X).

3 g γ -*cis*-Ester wurden mit 3 g Essigsäure-anhydrid versetzt und 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Hierbei hinterblieben 1.2 g unveränderten Esters; der in Lösung gegangene Rest wurde vom Lösungsmittel im Vakuum-Exsiccator befreit und in Benzol aufgenommen. Beim Eindunsten der benzolischen Lösung schieden sich 1.2 g bräunliche Nadeln vom Schmp. 31—33° ab, die alle für den Anhydro-ester VII charakteristischen Farbenreaktionen zeigten und bei der Hydrolyse 1 g α -*cis*-Ester vom Schmp. 102° (korr.) (Mischprobe unverändert) lieferten.

trans-Aconitsäure-monomethylester (XI, XII, XIII).

Zu ihrer Darstellung wurden die entsprechenden *cis*-Monomethylester in Äther gelöst, mit dem 3-fachen Volumen Chloroform versetzt und nach Zugabe einiger Tropfen einer 20-proz. Lösung von Brom in Chloro-

form $\frac{1}{2}$ Stde. mit direktem Sonnenlicht bestrahlt¹⁰⁾. Sobald Entfärbung eingetreten war, wurde jedesmal noch etwas Brom zugegeben. Bei Anwendung einer Quarz-Quecksilber-Lampe von 2000 Kerzen war die Umwandlung nach 20 Min. Bestrahlung im Abstand von 30 cm vollständig. Es muß gut gekühlt werden, sonst wird das Brom zu schnell verbraucht, und es entstehen große Mengen öligler Bromierungsprodukte. Zur Aufarbeitung wurden die Lösungen im Vakuum eingedunstet, die zurückbleibenden, mit Öl durchtränkten Krystalle auf Ton abgepreßt und durch Umfällen aus Aceton + Benzol gereinigt. Ausbeuten 30–40% der Theorie.

Der α -*trans*-Ester (XI) krystallisiert in weißen, undurchsichtigen, kugligen Aggregaten von glasartigem Bruch, die bei 136–137° (korr.) schmelzen und in Wasser, Alkohol, Äther löslich sind. Dieser Ester ist, zum Unterschied von allen übrigen Isomeren, in heißem Benzol recht gut löslich.

0.1884 g Sbst.: 0.3116 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1998 g Sbst. verbrauchten 21.23 ccm n_{10} -NaOH.

C₇H₈O₆ (zweibas.). Ber. C 44.68, H 4.25, Äquiv.-Gew. 94.0.
Gef. „ 45.10, H 4.31, „ 94.1.

Der β -*trans*-Ester (XII) scheidet sich in farblosen, glasklaren Täfelchen vom Schmp. 144–144.5° (korr.) aus. In Wasser, Alkohol, Äther löslich.

0.2038 g Sbst.: 0.3328 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.2433 g Sbst. verbrauchten 25.93 ccm n_{10} -NaOH.

C₇H₈O₆ (zweibas.). Ber. C 44.68, H 4.25, Äquiv.-Gew. 94.0.
Gef. „ 44.54, „ 4.42, „ 93.8.

Der γ -*trans*-Ester (XIII) krystallisiert aus Aceton + Benzol ähnlich dem γ -*cis*-Ester, jedoch sind die Prismen mehr zugespitzt, und die Aggregatbildung ist weniger deutlich. Schmp. 154.5–155° (korr.). In Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

0.2005 g Sbst.: 0.3292 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.0785 g Sbst. verbrauchten 8.43 ccm n_{10} -NaOH.

C₇H₈O₆ (zweibas.). Ber. C 44.68, H 4.25, Äquiv.-Gew. 94.0.
Gef. „ 44.78, „ 4.40, „ 93.1.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf den α -*trans*- und γ -*trans*-Ester.

Zwei Proben, von denen jede 0.5 g eines der Ester und 0.5 g Essigsäure-anhydrid enthielt, wurden 30 Min. auf 40° erwärmt. Bei dem Versuch mit dem α -*trans*-Ester blieben 0.3 g Ausgangsprodukt ungelöst und unverändert; in der Mutterlauge war die Bildung von Anhydro-ester nicht nachweisbar. Der γ -*trans*-Ester löste sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen vollständig auf; nach dem Abdunsten im Vakuum hinterblieb ein Öl, welches in Benzol löslich war und die Reaktionen des Anhydrids VII gab.

Umlagerung des α -*cis*-Esters (VIII) in den γ -*trans*-Ester (XIII).

1 g α -*cis*-Ester wurde in einem zugeschmolzenen Probierröhrchen im Paraffinbade 1 Stde. auf 120–125° erhitzt. Es bildete sich ein dicker, hellbrauner Sirup, der nach einigem Stehen krystallisierte. Die erstarrte Masse

¹⁰⁾ Die Versuche wurden in den Sommer-Monaten bei wolkenlosem Himmel ausgeführt.

wurde auf Ton abgepreßt und mit Essigsäure-anhydrid von den öligen Beimischungen befreit. Ausbeute 0.6 g (60%) weißer Nadeln, die bei 152—153.5° schmolzen und in der Mischprobe mit dem γ -*trans*-Ester keine Depression ergaben.

Eine analoge Umwandlung bei dem β -*cis*- und γ -*cis*-Ester nachzuweisen, gelang nicht, da dort ausschließlich nicht krystallisierende Mischungen erhalten wurden.

Addition von Methylalkohol an das *trans*-Anhydrid.

10 g *trans*-Anhydrid wurden in 200 ccm absol. Methylalkohol unter Rühren allmählich eingetragen. Nach 24-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur war die Alkoholyse vollständig (Ausbleiben der Reaktion mit FeCl₃); es wurde dann abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Beim Stehen im Exsiccator schieden sich öldurchtränkte Krystalle ab, deren Menge nach dem Abpressen auf Ton 8.5 g (70%) betrug. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolz die Verbindung bei 136—137°, in der Mischprobe mit dem α -*trans*-Ester trat keine Depression auf. Auch Krystall-Habitus und Löslichkeit in heißem Benzol waren die gleichen wie bei dem α -*trans*-Ester. In den Mutterlaugen wurde vergeblich nach einem isomeren Additionsprodukt gesucht: es fand sich nur weniger reiner α -*trans*-Ester vor.

Kupplungsprodukt des *trans*-Anhydrids (XVI).

9.3 g Anhydrid wurden mit kaltem Wasser übergossen und sofort eine aus 5.6 g Anilin bereitete und mit Natriumacetat abgestumpfte Diazo-Lösung zugegeben. Der schnell ausfallende, gelbe Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann getrocknet. Ausbeute 13.1 g (84% d. Th.), Schmp. 204°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erzielt man goldgelbe Nadeln, die konstant bei 207° schmelzen.

0.2957 g Sbst.: 27.7 ccm N (18.5°, 758 mm). — C₁₂H₈O₅N₂. Ber. N 10.77. Gef. N 10.71.

Die Verbindung hat keine Enol-Eigenschaften mehr, läßt sich aber in acetonischer Lösung durch Diazo-methan leicht an der freien Carboxylgruppe verestern. Als 0.5 g der Verbindung in 10 ccm Aceton gelöst und mit 0.08 g Diazo-methan in 5 ccm Äther versetzt wurden, erfolgte starke Stickstoff-Entwicklung, und durch Fällen mit Wasser ließen sich 0.5 g eines Methyl-Derivates isolieren, das aus Methylalkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 172° krystallisierte und mit der weiter unten beschriebenen Verbindung XVII in allen Beziehungen identisch war.

0.2057 g Sbst.: 18.3 ccm N (17°, 734 mm). — C₁₃H₁₀O₅N₂. Ber. N 10.22. Gef. N 9.92.

Kupplungsprodukt des *trans*-Aconitsäure-anhydro-esters (XVII).

Diese Verbindung direkt aus dem β -*cis*-Ester (IX) darzustellen, gelingt nur bei strengem Einhalten der folgenden Vorschrift: Zunächst wird 1 g Anilin wie üblich diazotiert. Unmittelbar vor der Anwendung setzt man Natriumacetat hinzu, um die Mineralsäure abzustumpfen, und füllt mit Wasser bis zum Gesamtgewicht von 49 g auf. Nun wird 1 g β -*cis*-Ester mit einer Mischung von 1 g Essigsäure und 1.5 g Essigsäure-anhydrid auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Sobald die Flüssigkeit sich stark zu färben beginnt, kühlt man ab und setzt 3.5 g der Diazo-Lösung hinzu, entsprechend 70 mg Anilin, also etwa 13% der auf β -*cis*-Ester berechneten

Menge. In kurzer Zeit scheidet sich ein gelber, voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. 4 g β -*cis*-Ester lieferten zusammen 0.5 g des Kupplungs-Produktes (70% d. Th., auf Anilin berechnet). Versucht man, größere Mengen Diazo-Lösung zu nehmen, so entstehen rotgefärbte Schmierer.

Das bei 156–158° schmelzende Rohprodukt wird aus Methylalkohol krystallisiert; hierbei erhält man glänzende, gelbe Nadeln, die bei 172–172.5° konstant schmelzen.

0.1548 g Subst.: 13.5 ccm N (17.5°, 752 mm). — $C_{13}H_{10}O_5N_2$. Ber. N 10.22. Gef. N 9.94.

Der Körper ist in Aceton und heißem Alkohol löslich. Mit $FeCl_3$ entsteht keine Färbung. Mit dem bereits erwähnten Derivat des *trans*-Anhydrids vom Schmp. 171–172° gibt er keine Schmelzpunkts-Depression.

6-Oxy- α -pyron-4-carbonsäure-methylester (*trans*-Aconitsäure-anhydro-ester) (XIV).

0.8 g β -*trans*-Ester wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäure-anhydrid auf 45–48° erwärmt. Nach 35 Min. wurde abgekühlt und im Vakuum eindunsten gelassen. Nach einigen Stunden schieden sich bräunliche Nadeln vom Schmp. 84–87° ab. Ausbeute quantitativ. Zur Reinigung löst man in Äther, entfärbt mit Knochenkohle und engt die ätherische Lösung auf dem Wasserbade ein. Weiße, derbe Nadeln, die bei 90–91° schmelzen.

0.2017 g Subst.: 0.3639 g CO_2 , 0.0659 g H_2O .

$C_7H_8O_5$. Ber. C 49.41, H 3.53. Gef. C 49.20, H 3.63.

Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Äther. Die wäßrige Lösung ist wie beim *trans*-Anhydrid VI grüngelb, mit $FeCl_3$ entsteht eine smaragdgrüne Färbung. Lignin-Reaktion¹¹⁾: rotorange. Mit Diazo-benzol-Lösung entsteht sofort das Kupplungsprodukt XVII. Durch Diazo-methan wird die Enolgruppe glatt methyliert.

6-Methoxy- α -pyron-4-carbonsäure-methylester (XV).

a) Aus dem *trans*-Anhydro-ester (XIV): 0.35 g der Verbindung XIV wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazo-methan versetzt, bis eine Probe nicht mehr mit $FeCl_3$ reagierte. Nach dem Einengen erhielt man 0.28 g leicht gefärbte Krystalle, die, 1-mal aus Äther umkrystallisiert, bei 76.5–78° schmolzen.

b) Aus dem *trans*-Anhydrid (VI): 3.5 g *trans*-Anhydrid wurden in 10 ccm Aceton gelöst und unter Kühlung portionsweise mit einer ätherischen Lösung von 1.87 g Diazo-methan versetzt. Gegen Ende der heftig verlaufenden Reaktion läßt sich die vorübergehende Bildung des Monomethyl-Derivates XV beobachten (smaragdgrüne Färbung mit $FeCl_3$). Nach Zugabe von 90% der berechneten Menge Diazo-methan fiel die Reaktion mit $FeCl_3$ negativ aus. Es wurde eingedunstet, wobei sich 2.5 g (60%) Krystalle ausschieden, die wie zuvor gereinigt wurden. Mitunter etwas grünlich gefärbte, prismatische Nadeln. Schmp. 77–78°, desgleichen in der Mischung mit dem nach a) dargestellten Präparat.

0.1262 g Subst.: 0.2408 g CO_2 , 0.0512 g H_2O .

$C_8H_8O_5$. Ber. C 52.17, H 4.35. Gef. C 52.04, H 4.51.

¹¹⁾ R. Malachowski, a. a. O.

Die Verbindung kann schnell aus warmem Wasser umkrystallisiert werden, bei längerer Erwärmung tritt Hydrolyse ein.

Bromierung des *trans*-Anhydrids VII.

Ein Gemisch von 3 g *trans*-Anhydrid und 6 g Brom entfärbt sich, bei 0° aufbewahrt, innerhalb von 3 Tagen unter HBr-Entwicklung. Die entstehende gelbliche Masse (4.7 g) ist schwer zu reinigen; schließlich haben wir die Substanz durch Abkühlen ihrer heißen Benzol-Lösung in weißen Flocken vom Schmp. 122° erhalten, doch war sie nicht analysenrein.

0.3010 g Sbst.: 0.2077 g CO₂, 0.0224 g H₂O. — 0.1368 g Sbst.: 0.1930 g AgBr.
C₆H₃O₃Br₃. Ber. C 18.24, H 0.76, Br 60.73. Gef. C 18.82, H 0.83, Br 60.04.

Leicht in Äther und Wasser löslich. Gibt man zur farblosen wäßrigen Lösung *trans*-Anhydrid hinzu, so entsteht eine intensive Rotfärbung. Es gelang nicht, das Brom auch nur teilweise mit Kupferbronze oder Silber abzuspalten.

Bromierungsversuche mit geringeren Brommengen führten stets zu Mischungen von Tribromderivat und unverändertem *trans*-Anhydrid.

Warschau, Technische Hochschule.

400. Robert Schuloff, Rudolf Pollak und Eugen Riesz: Bemerkungen zur Arbeit von W. König: „Über ein vereinfachtes Verfahren zur Gewinnung substituierter μ -Methyl-benzthiazole und deren Umwandlung in neue Heterocyclo-Polymethinfarbstoffe (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Bundeslehr- u. Versuchsanstalt für chem. Industrie, Wien.]

(Eingegangen am 1. November 1928.)

Die im Oktober-Heft der diesjährigen „Berichte“ unter dem oben angeführten Titel erschienene Arbeit von W. König¹⁾ veranlaßt uns einzelne Ergebnisse einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit, die sich zum Teil auf denselben Gebiet bewegt, wie die von W. König, schon jetzt mitzuteilen. Unsere Arbeit, die allerdings auf einer breiteren Basis fußt, bildet die Fortsetzung von Versuchen auf dem Gebiete der Sensibilisatoren und Desensibilisatoren, die der erstgenannte Verfasser (Dr. Schuloff) schon vor längerer Zeit in den Höchster Farbwerken durchgeführt hat, und die mit den von ihm erfundenen „Pinakryptolen“ und „Pinaflavol“ in engem Zusammenhange stehen. Gegenstand unserer Arbeit bildet die Kondensation nicht nur von Thiazolium-, sondern auch von Chinolinium- und anderen Cyclammoniumverbindungen mit verschiedenen substituierten Aldehyden zwecks Studiums des Einflusses der Substituenten auf die photodynamische Wirkung und sonstige Eigenschaften, insbesondere den Farbstoff-Charakter, der entstehenden Körper. W. König untersucht nur die Farbänderung, welche Substituenten im Benzolkern hervorrufen, ohne die zur Kondensation nötigen aromatischen Aldehyde zu variieren. Während also König einerseits nur

¹⁾ B. 61, 2065 [1928].