

mid erhältlich, bildet ein wasserhelles Öl von petroleum-artigem Geruch, das unter 25 mm Druck bei 68—72° siedet.

0.1257 g Sbst.: 0.3495 g CO₂, 0.1306 g H₂O.

C₉H₁₄O. Ber. C 76.19, H 11.25. Gef. C 75.83, H 11.62.

β-Benzoyl-*N*-dimethyl-vinylamin und Phenyl-magnesiumbromid lieferten ein Öl, das, bei der Vakuum-Destillation bis auf 100° erwärmt, etwas Phenol und Diphenyl übergehen ließ. Das höher Siedende erwies sich als Benzal-acetophenon.

ω-Propyliden-acetophenon, C₈H₅.CO.CH:CH.C₂H₅, resultierte bei der Einwirkung vorgenannter Base auf Äthyl-magnesiumbromid. Unter 22 mm Druck ging fast alles bei 130—131° über. Das unangenehm riechende, stark lichtbrechende Öl siedete unter gewöhnlichem Druck bei 250—252°.

0.1460 g Sbst.: 0.4418 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.44, H 7.56. Gef. C 82.53, H 7.49.

Bei diesen Versuchen hatte ich mich der Hilfe von Dr. G. A. Bitter zu erfreuen.

413. W. Treibs: Zur Autoxydation α,β-ungesättigter Ketone, III. Mitteil.: Abbau und Konstitution der Piperitolsäure.

(Eingegangen am 3. September 1931.)

In 2 Untersuchungen¹⁾ berichtete ich über die Oxydation des *p*-Menthenons-β-(3) (Piperiton) in alkalisch-alkoholischer Lösung mittels molekularem O₂ oder H₂O₂. Hierbei entstand eine gesättigte krystallisierte Oxy-säure C₁₀H₁₈O₃, die außerordentlich leicht unter der Einwirkung von Säuren, ja sogar schon bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 100°, unter H₂O-Abspaltung in ihr Lacton C₁₀H₁₆O₂ überging. Letzteres ließ sich schwer verseifen, dagegen leicht zum Glykol C₁₀H₂₀O₂ reduzieren, zeigte also die charakteristischen Merkmale eines γ-Lactons. Alkohol. Schwefelsäure führte die Oxy-säure und ihr Lacton unter H₂O-Abspaltung in den Ester einer ungesättigten Säure C₁₀H₁₆O₂ über, womit die tertiäre Natur der OH-Gruppe bewiesen war.

Beim Übergang des Piperitons in die Oxy-säure mußte unter Öffnung des 6-Ringes und erneutem Ringschluß ein anderes cyclisches System entstanden sein. Auf einen 5-Ring deutete die große Ähnlichkeit der physikalischen Konstanten der ungesättigten Säure und des Lactons mit denen der Fencholen-, Campholen- und Pulegensäure, sowie den Lactonen der daraus gewonnenen Oxy-dihydro-säuren hin:

	Sdp.	Dichte	n _D
Campholensäure	258—261°	0.992	1.4712
Fencholensäure	260—261°	1.009	1.4768
Pulegensäure	250—260°	1.007	1.4707
Ungesättigte Säure aus Piperiton	250°	1.008	1.4748
Lacton aus Pulegensäure	126—128° (12 mm)	1.018	1.4606
Lacton aus Piperiton	118—120° (13 mm)	1.010	1.4602

¹⁾ B. 63, 2423 [1930], 64, 2178 [1931].

Um der durch die folgenden Untersuchungen bewiesenen konstitutiven Ähnlichkeit mit den 5-Ring-Säuren aus Campher, Fenchon und Pulegon Rechnung zu tragen, wurde die ungesättigte Säure aus Piperiton als Piperitolensäure bezeichnet.

Die Oxy-säure und ihr Lacton hatten sich gegen KMnO_4 und CrO_3 als recht widerstandsfähig erwiesen. Ich versuchte daher zunächst, die mit einer Doppelbindung versehene Piperitolensäure oxydativ aufzuspalten. Salpetersäure wirkte auf ihren Methylester nitrierend ein, indem zunächst eine N-haltige Verbindung entstand. Bei weiterer Oxydation wurde letztere zu wasser-löslichen Säuren abgebaut, aus deren Gemisch Isopropylbernsteinsäure über den Methylester herausgearbeitet werden konnte. Damit war bewiesen, daß die Isopropylgruppe nicht in die Umlagerung hineinbezogen worden war. Doch mußte unter Berücksichtigung der weiter unten beschriebenen Ergebnisse die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß durch die Oxydation eine Tricarbonsäure mit 2 Carboxylgruppen am gleichen C-Atom entstanden war, und daß die Behandlung mit siedendem, SO_4H_2 -haltigem Methylalkohol daraus CO_2 unter Bildung der Dicarbonsäure abgespalten hatte.

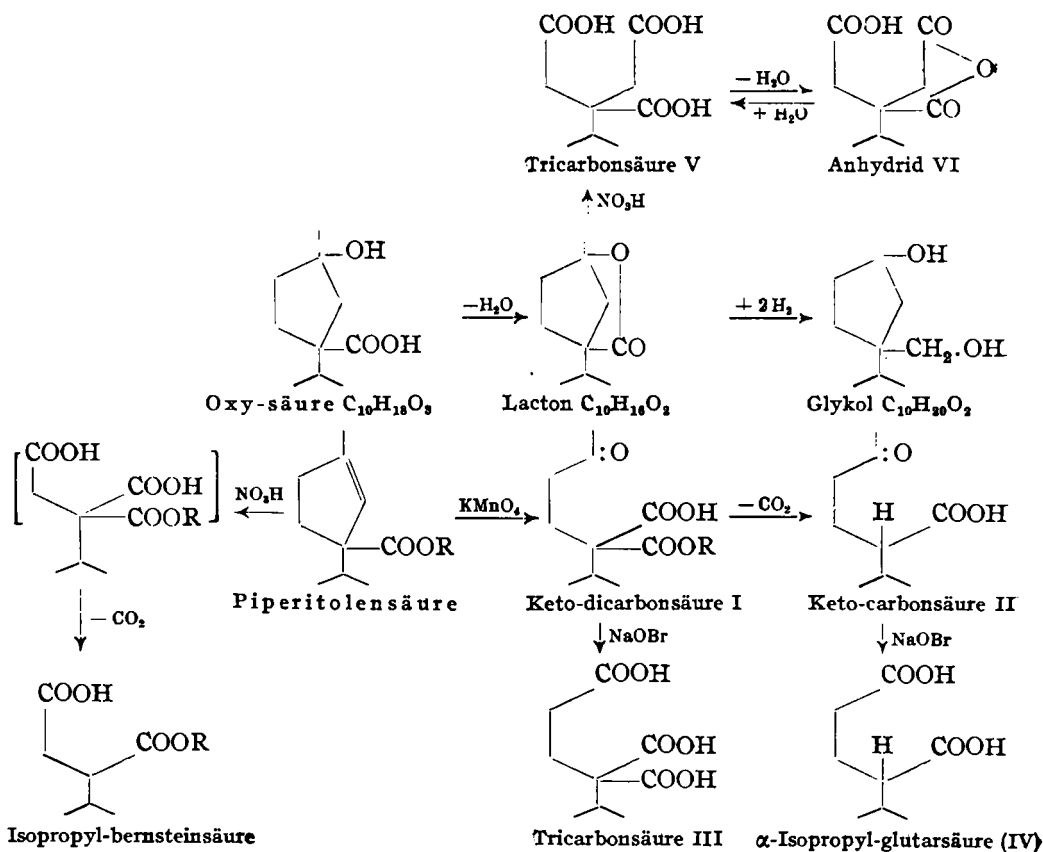
Durch vorsichtige und schwache Oxydation mit KMnO_4 konnte bisher aus dem Ester der Piperitolensäure der Ester der zunächst entstehenden Dioxy-dihydro-säure nicht rein erhalten werden. Aus dem in Lauge löslichen Reaktionsgemisch stärkerer Einwirkung wurde über das Semicarbazon ein Körper $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$ isoliert, der außer der Ketogruppe noch die COOCH_3 - und eine freie COOH -Gruppe enthielt. Es lag also der Monomethylester einer Keto-dicarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (I) vor. Bei der Destillation im Vakuum ging dieser Ester unter CO_2 -Abspaltung in eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ über, die sich in Lauge nicht mehr löste, aber noch ein Semicarbazon bildete und die COOCH_3 -Gruppe enthielt, also der Methylester einer Keto-monocarbonsäure $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ (II) war. Ebenso wie der Ester der Keto-dicarbonsäure spaltete auch sein Semicarbazon beim Schmelzpunkt CO_2 ab und ging in das Semicarbazon des Keto-monocarbonsäure-esters über.

Alkalische Bromlösung baute die freien Keto-carbonsäuren I und II unter CBr_2 -Bildung ab, womit das Vorhandensein einer $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe bewiesen war. Aus der Keto-dicarbonsäure I entstand so eine Tricarbonsäure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ (III), die ebenfalls beim Erhitzen auf Schmelztemperatur CO_2 abgab. Nun zeigen nach den Angaben der Literatur Polycarbonsäuren dann die Eigenschaft, leicht CO_2 abzuspalten, wenn sie 2 Carboxylgruppen am gleichen C-Atom besitzen, also als Abkömmlinge der Malonsäure angesehen werden können. Es war demnach anzunehmen, daß auch die beiden Säuren I und III zu diesem Verbindungstyp gehören. Da die Keto-monocarbonsäure durch alkalische Bromlösung zu einer Dicarbonsäure, der α -Isopropyl-glutarsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ (IV), abgebaut wurde, war somit auch die Konstitution der Säuren I—III festgestellt.

Obwohl die geschilderten Ergebnisse bereits die Aufstellung der Formel der Piperitolensäure zuließen, wurde noch der Versuch unternommen, auch von der Oxy-säure aus zu definierten Oxydationsprodukten zu gelangen. Da KMnO_4 und CrO_3 nicht zu diesem Ziele führten²⁾, ließ ich Salpetersäure in der Hitze einwirken. Hierbei ist gleichgültig, ob die Säure

²⁾ B. 68, 2423 [1930].

oder ihr Lacton zur Verwendung kommt, da erstere unter der Einwirkung von Mineralsäuren in letzteres übergeführt wird. In starker Reaktion und unter NO_2 -Entwicklung entstand zunächst ein N-haltiger Körper, der sich bei der Destillation im Vakuum zersetzte (wohl ein Nitro-lacton), und der durch weitere Einwirkung von Salpetersäure zu wasser-löslichen Säuren abgebaut wurde. An flüchtigen Säuren wurden Essigsäure und Isobuttersäure gewonnen. Von nicht-flüchtigen Säuren wurden bisher, neben etwas Oxalsäure, eine gut krystallisierende Tricarbonsäure $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4$ (V) und über ihren Ester wiederum Isopropyl-bernsteinsäure festgestellt. Doch besteht auch hier die Wahrscheinlichkeit, daß letztere Dicarbonsäure aus einer Tricarbonsäure durch CO_2 -Abspaltung entstanden war, da ihr Ester auf die gleiche Art erhalten wurde, wie bereits oben angegeben. Die Tricarbonsäure V besaß die gleiche empirische Zusammensetzung und schmolz fast bei derselben Temperatur unter Zersetzung wie die Tricarbonsäure III. Doch zeigte der Misch-Schmelzpunkt der beiden Säuren sehr starke Depression. Ihre Verschiedenheit wurde außerdem dadurch bewiesen, daß III beim Schmelzen CO_2 abspaltete, V dagegen unter H_2O -Abgabe in ein Anhydrid $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ (VI) überging, das seinerseits beim Erwärmen mit Wasser die Ausgangs-Säure regenerierte. Daher dürfte die Tricarbonsäure V keine Verbindung des Malonsäure-Typs sein. Im Hinblick auf die Schlußfolgerungen, die die

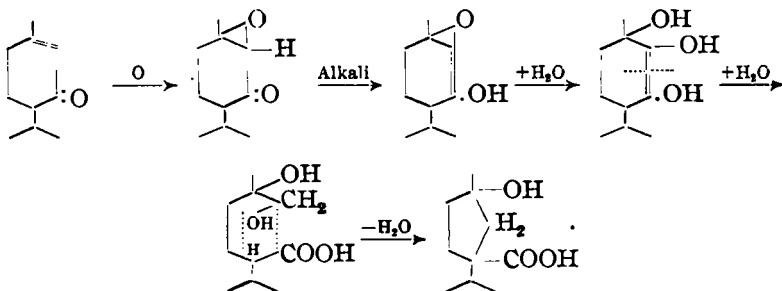


andern Abbauprodukte der Piperitolen- und der Oxy-säure zu ziehen gestatten, dürfte ihr vielmehr die Strukturformel V (siehe unten) zuzuschreiben sein.

Auf Grund der Oxydations-Ergebnisse wurden für die Oxy und die Piperitolsäure Formeln aufgestellt, die wie das Schema auf S. 2547 zeigt, alle bisher festgestellten Tatsachen zu erklären gestatten.

Oxydativer Abbau ungesättigter Verbindungen führt meist zur Sprengung der Doppelbindung. Bei der Autoxydation des Piperitons muß die intermediäre Aufspaltung an einer anderen Stelle des Moleküls erfolgt sein, da sonst die Bildung der Oxy-säure unverständlich wäre. Dagegen würde eine Öffnung des 6-Ringes in Nachbarschaft der Doppelbindung, zwischen den C-Atomen 2 und 3 ihre Entstehung leichter erklären. Nun finden sich in der Literatur Beispiele der Oxydation ungesättigter hydro-aromatischer Verbindungen, wo in gleicher Weise die Ringsprengung in alkalischem Medium nicht an der Lückenbindung, sondern daneben erfolgt. Wallach³⁾ gab für derartige Prozesse, zum Beispiel für die Oxydation des Terpinenols mit KMnO_4 , ein hypothetisches Reaktions-Schema an, wonach eine Verlagerung der Doppelbindung dadurch eintritt, daß unter dem Einfluß des alkalischen Lösungsmittels eine durch Oxydation primär entstehende Ketogruppe enolisiert wird, worauf normale Ringsprengung an dieser neugebildeten Lückenbindung erfolgt. Ähnliche Gedankengänge finden sich bei Weißberger⁴⁾ zur Erklärung der Abwandlung von Ketolen durch alkalische Autoxydation, ein Prozeß, der in Parallele zu der alkalischen Autoxydation α,β -ungesättigter Ketone zu setzen ist.

Aus den früher dargelegten Gründen⁵⁾ dürfte eine Keto-oxydo-Verbindung das primäre Autoxydationsprodukt des Piperitons sein. Nimmt man als Ursache der intermediären Ringsprengung zwischen den C-Atomen 2 und 3 entsprechend den von Wallach entwickelten Anschauungen die enolisierende Wirkung des alkalischen Mediums an, so ergibt sich folgendes hypothetische Reaktions-Schema:



Erwähnt sei noch, daß im Gegensatz zur Fencholen-, Campholen- und Pulegensäure, die beim Sieden leicht CO_2 unter Bildung von Kohlenwasserstoffen abspalten, die Piperitolsäure auch bei langem Erhitzen auf den Kochpunkt kein CO_2 abgab, sondern erst bei Zusatz von etwas

³⁾ A. 362, 263 u. 270 [1908]. ⁴⁾ B. 64, 1200 [1931]. ⁵⁾ B. 64, 2178 [1931].

festem Kaliumhydroxyd langsam einen Kohlenwasserstoff bildete, der bei 154° siedete, sich als ungesättigt erwies und bei längerem Stehen verharzte.

Über die primären Oxydationsprodukte des Piperitolensäure-esters bei der Einwirkung von KMnO_4 wird noch gearbeitet.

Beschreibung der Versuche.

Das zu den Versuchen verwandte Lacton war nach langem Stehen in der Winterkälte krystallisiert erhalten worden. Durch Abstreichen auf Ton wurde es von öligen, phenolisch riechenden Verunreinigungen befreit und schmolz dann bei 26–28°.

Zur Darstellung des Methylesters der Piperitolensäure wurde die Lösung von 50 g Lacton oder Oxy-säure in einem Gemisch von 200 ccm Methylalkohol und 20 ccm konz. Schwefelsäure 24 Stdn. stehen gelassen und darauf 15 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Der Ester wurde durch sorgfältiges Fraktionieren im Vakuum von einer geringen Menge eines höher siedenden Körpers befreit und ging bei gewöhnlichem Druck bei 212–215° über.

$d_{15}^{20} = 0.958$, $n = 1.45709$. — $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ |[—]MR_D ber. 51.98, gef. 51.75.

Der Ester war ebenso wie der Methylester der Pulegensäure äußerst schwer verseifbar.

Oxydation des Methylesters mit NO_3H .

25 ccm Ester wurden mit 200 ccm NO_3H (spez. Gew. 1.26) auf freier Flamme am Rückfluß vorsichtig erhitzt, wobei starke Reaktion unter NO_2 -Entwicklung eintrat. Die obere Ölschicht blieb lange Zeit ungelöst. Eine mit Pottasche-Lösung gewaschene Probe zersetzte sich bei der Vakuum-Destillation und entwickelte bei der N-Bestimmung nach Dumas viel Stickstoff. Die Ölschicht war erst nach 20-stdg. Erhitzen verschwunden. Flüchtige Säuren und ein Teil der unverbrauchten Mineralsäure wurden mit Wasserdampf abgetrieben. Der nicht-flüchtige Anteil wurde durch Neutralisation in die Kaliumsalze übergeführt und zur Trockne gedampft. Bei Behandlung des Rückstandes mit Methanol hinterblieb KNO_3 , während sich die organischen Kaliumsalze leicht lösten. Die in Freiheit gesetzten Säuren krystallisierten nicht. Sie wurden mit einer Mischung von 75 ccm Methanol und 8 ccm konz. SO_4H_2 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Noch vorhandene unveresterte Säuren wurden durch Pottasche entfernt. Der Ester (6 g) siedete bei 15 mm fast einheitlich bei 105–108°.

0.1395, 0.1641 g Sbst.: 0.2952, 0.3455 g CO_2 , 0.1043, 0.1207 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 57.4, H 8.5. Gef. C 57.74, 57.44, H 8.37, 8.23.

$d_{15}^{20} = 1.0534$, $n_D = 1.43894$. — $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. MR. ber. 47.05, gef. 46.94.

Der Ester wurde durch Erhitzen mit 30-proz. KOH nur langsam verseift. Die freie Säure erstarrte zu langen Prismen, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 114° schmolzen. (Isopropyl-bernsteinsäure schmilzt bei 115°.) Bei stärkerem Erhitzen wurde H_2O abgespalten. Ebenso wie Bernstein-säure und ihre meisten Abkömmlinge gab die Säure die Pyrrol-Reaktion.

Oxydation des Piperitolensäure-methylesters mit KMnO_4 .

Bei schwacher Einwirkung von so viel KMnO_4 in 2-proz. Lösung, als dem Übergang in eine Dioxy-dihydro-Verbindung entsprach, blieb ein Teil

des Esters unangegriffen, und es konnten krystallisierte oder Semicarbazone bildende Säuren nicht aus dem Reaktionsprodukt herausgearbeitet werden. Der Ester wurde daher stärker oxydiert. 30 ccm Ester wurden unter anfänglicher Eiskühlung und starkem Rühren mit einer Lösung von 48 g KMnO_4 in 15 ccm Wasser im Verlaufe von 2 Stdn. versetzt. Die Entfärbung erfolgte anfangs schnell, später sehr langsam. Nach 24 Stdn. wurde die Lösung mit CO_2 gesättigt, zum Sieden erhitzt, filtriert, eingeengt, angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Der Äther-Rückstand (25 g) war zähflüssig und krystallisierte nicht. Er wurde in 2 Hälften aufgearbeitet. Die eine Hälfte wurde in Methanol gelöst und mit Semicarbazid-Mischung versetzt. Das sich langsam ausscheidende Semicarbazon wurde nach 3 Tagen abgesaugt, aus Methanol umkrystallisiert und bildete dann schwach gelbe, undeutliche Krystalle, die bei 165° unter Gasentwicklung schmolzen.

4.760 mg Subst.: 8.780 mg CO_2 , 3.14 mg H_2O . — 0.1135 g Subst.: 15 ccm N (22° , 734 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 50.2, H 7.3, N 14.6. Gef. C 50.32, H 7.35, N 14.6.

Die wiedererstartete Schmelze des Semicarbazons krystallisierte aus Methanol in Nadeln und schmolz nun bei 130° ohne Zersetzung (siehe unten). Durch Erhitzen mit verd. SO_4H_2 wurde das Semicarbazon verseift. Die Verseifung erfolgte sehr langsam. Die durch Ausäthern gewonnene, lauge-lösliche Verbindung war sehr zäh und krystallisierte nicht. Eine qualitative Prüfung nach Zeisl ergab das Vorhandensein von Methoxyl, das in Form der unangegriffenen COOCH_3 -Gruppe vorhanden sein mußte.

0.1477 g Subst.: 0.3127 g CO_2 , 0.1030 g H_2O . — 0.6100 g Subst. verbrauchten in alkohol. Lösg. 5.2 ccm $n/2$ -alkohol. KOH (Indicator: Phenol-phthalein).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 57.4, H 7.8, Mol.-Gew. 230. Gef. C 57.75, H 7.68, Mol.-Gew. 235.

Es lag also der Monomethylester einer Keto-dicarbonsäure (I) vor.

Die zweite Hälfte des Oxydationsproduktes des Piperitolensäure-esters wurde im Vakuum bei 12 mm äußerst vorsichtig und langsam destilliert, wobei Abspaltung von Gas, aber keine weitergehende Zersetzung erfolgte und ein nicht-flüchtiger Kolbenrückstand verblieb. Das klare Destillat ließ sich in Lauge nicht mehr lösen und schied mit Semicarbazid-Mischung in Methanol-Lösung sehr schnell ein Semicarbazon ab, das aus Methanol in schönen, weißen Nadelchen erhalten wurde und bei 128 – 130° ohne Zersetzung schmolz.

4.710 mg Subst.: 9.355 mg CO_2 , 3.68 mg H_2O . — 0.1233 g Subst.: 19.4 ccm N (20° , 734 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 54.3, H 8.6, N 17.3. Gef. C 54.19, H 8.74, N 17.35.

Das Semicarbazon wurde durch verd. SO_4H_2 in der Hitze schnell verseift. Der Ester der Keto-monocarbonsäure II ging bei 13 mm bei 113° als farb- und geruchlose, leicht bewegliche, in Lauge unlösliche Flüssigkeit über.

4.551 mg Subst.: 10.745 mg CO_2 , 3.99 mg H_2O . — 0.1630 g Subst.: 0.2020 g AgJ.
 $\text{C}_7\text{H}_{15}(\text{CO})(\text{COOCH}_3)$. Ber. C 64.5, H 9.7, OCH_3 13.66. Gef. C 64.41, H 9.81, OCH_3 13.55.

Abbau der Keto-dicarbonsäure I zur Tricarbonsäure III.

1 g des Monomethyl-esters der Keto-dicarbonsäure I wurde zwecks Verseifung der Estergruppe einige Minuten mit 40-proz. wäbr. KOH gekocht. Die freie Säure krystallisierte nicht. Zur Lösung in wäbr. NaOH ließ ich

unter guter Eiskühlung tropfenweise so viel von einer Lösung von 4.5 g NaOH in 90 ccm Wasser, die mit 3 g Brom versetzt war, zufließen, bis keine Abscheidung von CBr_4 mehr erfolgte und auch nach längerem Stehen Hypobromit nachzuweisen war. Das CBr_4 wurde abfiltriert, das überschüssige Hypobromit mit Bisulfit und SO_4H_2 zerstört, die Lösung erneut alkalisch gemacht, stark eingengt, angesäuert und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand erstarrte schnell zu feinen Nadelchen, die nach Abstreichen auf Ton, Lösen in wenig Äther und Fällen mit Petroläther bei $160-162^\circ$ unter Abspaltung von CO_2 schmolzen.

0.1035 g Subst.: 0.1889 g CO_2 , 0.0619 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 49.5, H 6.4. Gef. C 49.32, H 6.63.

Abbau der Keto-carbonsäure II zur Isopropyl-glutarsäure (IV).

1 g Keto-carbonsäure-ester wurde in gleicher Weise wie zuvor beschrieben verseift. Die freie Säure war zähflüssig, krystallisierte nicht und gab in Methanol Lösung ein Semicarbazon, das bei 156° schmolz. (Das Semicarbazon der α -Isopropyl- γ -acetyl-buttersäure aus Buccocampher⁶⁾ schmilzt bei 157° .) Das Na-Salz der Säure wurde unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen mit alkalischer Bromlösung behandelt und ebenso weiter verarbeitet. Der Äther-Rückstand erstarrte langsam zu langen Prismen, die nach Umkrystallisieren aus Äther unter Zusatz von Petroläther bei 95° schmolzen. (Die inaktive α -Isopropyl-glutarsäure schmilzt bei der gleichen Temperatur.)

0.1066 g Subst.: 0.2142 g CO_2 , 0.0796 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 55.1, H 8.0. Gef. C 54.82, H 8.36.

Oxydation des Lactons mit NO_3H zur Tricarbonsäure (V).

15 g Lacton wurden, um die bei stärkerer Säure auftretende, sehr heftige Reaktion zu mäßigen, mit 150 ccm NO_3H vom spez. Gew. 1.15 unter Rückfluß auf freier Flamme erhitzt, wobei lebhafte Entwicklung von NO_2 -Gas auftrat. Bereits nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. war das Lacton gelöst. In einer Probe des zunächst über der Säure befindlichen Öles wurde nach Dumas Stickstoff nachgewiesen. Nun wurden 2 Portionen vereinigt und nach Zusatz von 100 ccm NO_3H vom spez. Gew. 1.27 so lange erhitzt, bis kein NO -Gas mehr auftrat, was nach 28 Stdn. der Fall war. Die flüchtigen Säuren wurden mit Wasserdampf abgetrieben, neutralisiert und eingengt, die Salze bis zur Bläuung von Kongopapier mit verd. SO_4H_2 angesäuert und die durch gründliches Ausäthern gewonnenen Fettsäuren durch Fraktionieren getrennt. Die Fraktionen wurden durch Sättigen mit Silbercarbonat in die Ag-Salze übergeführt und analysiert, wobei nur die zuerst auskrystallisierenden Anteile verwandt wurden.

Fraktion 115—125°. 0.871 g Ag-Salz: 0.553 g Ag. — $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Äquiv.-Gew. Ber. 60, gef. 63.1.

Fraktion 142—150°. 0.653 g Ag-Salz: 0.367 g Ag. — $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Äquiv.-Gew. Ber. 88, gef. 85.

Die nicht-flüchtigen Säuren wurden, wie bereits oben angegeben, von noch vorhandener Mineralsäure über die in Methanol löslichen K-Salze getrennt. Unlöslich war nur das Kaliumoxalat, das von KNO_3 leicht durch

⁶⁾ Semmler, Mc Kenzie, B. 39, 1164 [1906].

Aufschwemmen in Methanol, wobei sich ersteres sehr langsam, KNO_3 aber schnell absetzte, getrennt werden konnte. Durch Ansäuern und Aufnehmen in Äther wurde reine Oxalsäure erhalten. Das zähe Säure-Gemisch aus methanol-löslichen Kaliumsalzen schied zunächst keine Krystalle ab. Nach dem Neutralisieren gab AgNO_3 in konz. wäßr. Lösung eine geringe Fällung. Die löslichen Ag-Salze wurden durch HCl zersetzt. Das Säure-Gemisch schied jetzt bei mehrwöchigem Stehen reichlich Krystalle aus. Diese waren in Chloroform fast unlöslich und wurden zur Reinigung mehrmals damit gewaschen. Sie schieden sich aus der Lösung in Äther, in dem sie ebenfalls ziemlich schwer löslich waren, auf Zusatz von Petroläther in derben Prismen ab, die bei $169\text{--}170^\circ$ unter Zersetzung schmolzen. Nach der Analyse lag eine Tricarbonsäure (V) vor.

4.800 mg Subst.: 8.740 mg CO_2 , 2.82 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 49.5, H 6.4. Gef. C 49.67, H 6.57.

Die Tricarbonsäure V wurde im Ölbad auf 170° erhitzt, wobei unter Aufblähen und Schmelzen H_2O -Abspaltung eintrat. Zwecks Vollendung der Reaktion wurde die Temperatur langsam bis 200° gesteigert. Das erstarrte Reaktionsprodukt schied sich aus ätherischer Lösung auf Zusatz von Petroläther in rechteckigen, winzigen Blättchen ab, die bei $145\text{--}146^\circ$ schmolzen.

5.070 mg Subst.: 10.035 mg CO_2 , 2.77 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 54.0, H 6.0. Gef. C 54.03, H 6.11.

Wurde das Anhydrid VI einige Zeit in wäßriger Lösung erwärmt, so konnte durch Ausäthern wieder die ursprüngliche Säure V zurückgewonnen werden. Eine Mischung gleicher Teile der Tricarbonsäure V aus dem Lacton und der Säure III gleicher Zusammensetzung aus dem Methylester der Piperitolensäure schmolz bereits bei 140° unter Gasentwicklung, während die beiden Säuren, für sich erhitzt, wie oben angegeben, bei 161 bzw. 170° unt. Zers. schmolzen. Aus den Mutterlaugen der Tricarbonsäure konnte, wie bei der Oxydation des Piperitolensäure-methylesters beschrieben, durch Erhitzen mit alkohol. SO_4H_2 in geringer Menge der Ester der Isopropylbernsteinsäure gewonnen werden, der durch den Schmelzpunkt der freien Säure und deren Misch-Schmelzpunkt mit der früher erhaltenen gleichen Säure identifiziert wurde.

414. F. Krauss und H. Steinfeld: Zur Kenntnis der Verbindungen des 3- und 4-wertigen Rheniums. (Beiträge zur Chemie des Rheniums, III. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 11. September 1931.)

Vor einiger Zeit haben wir¹⁾ über die Möglichkeit der Reduktion von Lösungen des Kaliumperhenates im Hinblick auf die Darstellung von Komplexverbindungen der niedrigeren Wertigkeitsstufen des Rheniums und im Zusammenhange hiermit über einen Weg zur Reindarstellung von Verbindungen dieses Metalles berichtet. Die Versuche sind von Bristol, Ro-

¹⁾ Krauss u. Steinfeld, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **193**, 385 [1930], **197**, 52 [1931].