

Im nachstehenden sind einige Analysen-Angaben angeführt, die die Brauchbarkeit der Methode veranschaulichen sollen. Es wurden mit Absicht Substanzen mit sehr tiefen Siedepunkten gewählt, die auch bei äußerst geringen Mengen sehr gute Werte liefern. Als Lösungsmittel wurde „Camphen“ mit der molekularen Schmelzpunkts-Erniedrigung  $E = 31.08$  verwendet:

Chloroform .	1.279 mg in	14.982 mg Lösgs.-Mittel:	$\Delta = 22.3^0$ ;	gef. M	119.0, ber. M	119.4.
Äthylacetat	0.660 „ „	11.585 „ „	$\Delta = 19.8^0$ ;	„ „	89.4, „ „	88.1.
Benzol ...	0.668 „ „	14.269 „ „	$\Delta = 18.5^0$ ;	„ „	78.6, „ „	78.0.
Schwefel-						
kohlenstoff	0.807 „ „	14.549 „ „	$\Delta = 22.0^0$ ;	„ „	78.3, „ „	76.1.
Toluol ....	0.975 „ „	13.818 „ „	$\Delta = 23.7^0$ ;	„ „	92.5, „ „	92.1.
Pyridin ....	0.607 „ „	13.482 „ „	$\Delta = 17.1^0$ ;	„ „	81.8, „ „	79.1.
Xylol .....	0.969 „ „	12.824 „ „	$\Delta = 22.5^0$ ;	„ „	104.4, „ „	106.1.

Besonders in serienmäßig durchgeführten Analysen sind bei geringem Zeitaufwand die Ergebnisse sehr zufriedenstellend. So konnten mit Mikromengen Messungen des Durchschnitts-Molekulargewichtes bei Erdölen, und zwar auch bei tiefsiedenden Fraktionen, mit großer Genauigkeit durchgeführt werden.

### 171. W. Borsche und R. Manteuffel: Über Oxalo-sorbinsäure-diäthylester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. April 1932.)

Crotonsäure-äthylester kann nach Lapworth<sup>1)</sup> mit Oxalester durch Natriumäthylat zu Oxalo-crotonsäure-diäthylester,  $H_5C_2O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$  (I), kondensiert werden. Aus Überlegungen über die Verteilung der Affinität in ungesättigten Verbindungen, die der eine von uns vor einer Reihe von Jahren veröffentlicht hat<sup>2)</sup>, war abzuleiten, daß sich auch die Ester der Sorbinsäure dieser Reaktion zugänglich erweisen würden. Das ist in der Tat der Fall. Sorbinsäure-äthylester und Äthylloxalat lassen sich, namentlich wenn man an Stelle des Natrium-äthylats nach dem Vorgang von W. Wislicenus Kaliumäthylat als Kondensationsmittel benutzt, so glatt zu Oxalo-sorbinsäure-diäthylester (Keto-1-hexadien-3,5-dicarbonsäure-1,6-diäthylester),  $H_5C_2O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$  (II), vereinigen, daß wir uns ohne große Mühe das Material für die eingehende Untersuchung dieses interessanten Stoffes beschaffen konnten. Über ihre Ergebnisse, sowie über das Verhalten anderer Verbindungen vom Typus  $R \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot R'$  bei der Kondensation mit Säure-estern gedenken wir in einiger Zeit zusammenfassend zu berichten. Heute möchten wir nur noch erwähnen, daß es uns bisher nicht möglich war, Oxalo-sorbinsäure-ester katalytisch mit befriedigender Ausbeute zu  $\alpha$ -Keto-korksäure-ester,  $H_5C_2O_2C \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2C_2H_5$ , zu reduzieren. Denn als wir die mit kolloidalem Pd versetzte Äthanol-Lösung des Esters mit Wasserstoff sättigten, erhielten wir, neben einem Gemisch von Keto- und Oxy-korksäure-ester, erhebliche Mengen eines fast 100° höher siedenden Produktes, das vermutlich durch pinakon-artigen Zusammen-

<sup>1)</sup> C. 1900, II 173.

<sup>2)</sup> A. 375, 145 [1910].

schluß zweier Ester-Moleküle bei der Reduktion entstanden war<sup>3)</sup>. Ähnliches beobachteten wir bei der katalytischen Hydrierung des Oxalo-crotonsäure-diäthylesters. Wir haben diese Beobachtungen aber zunächst nicht weiter verfolgt, weil die leicht zugänglichen Acylderivate der enolisierten Ester unter denselben Bedingungen schnell und ohne Nebenreaktionen zu  $\alpha$ -Acyloxy-korksäure-estern bzw.  $\alpha$ -Acyloxy-adipinsäure-estern reduziert werden, die wir ebenfalls nach verschiedenen Richtungen untersuchen.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Versuche mit Oxalo-sorbinsäure-diäthylester (II).

Darstellung und Eigenschaften: 13 g Kalium werden unter 85 ccm Äther mit 58 ccm Alkohol umgesetzt. Zu der eisgekühlten Lösung gibt man unter Umschütteln 24.3 g Oxalsäure-diäthylester + 10 ccm Äther und 15 Min. darauf 23.3 g Sorbinsäure-äthylester + 10 ccm Äther. Das Gemisch färbt sich sofort tiefrot. Man überläßt es gut verschlossen 24 Stdn. sich selbst. Es ist danach zu einem Brei gelber Kryställchen von Oxalo-sorbinsäure-diäthylester-Kalium erstarrt. Sie werden abgesaugt, möglichst schnell mit kaltem Äther ausgewaschen und auf Ton im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 27–28 g. Zur Gewinnung des freien Esters löst man sie in Wasser und versetzt die hellrote Lösung mit der erforderlichen Menge von 2-n. Essigsäure. Dabei entsteht eine milchige Trübung, die sich bald zu gelblichen Nadelchen verfestigt. Sie lösen sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Aus wenig Alkohol bekommt man sie in derben Nadeln wieder, aus Essigester oder Ligroin in dicken Tafeln. Beide Formen schmelzen bei 100°.

161.1 mg Sbst.: 355.1 mg CO<sub>2</sub>, 90.3 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 59.97, H 6.71. Gef. C 60.11, H 6.27.

Das Dinitro-2.4-phenyl-hydrazon des Esters krystallisiert aus heißem Alkohol bei langsamer Abkühlung in langen Nadeln, bei schneller Abscheidung in glitzernden Blättchen von orangegelber Farbe und dem Schmp. 122°.

25.52 mg Sbst.: 47.96 mg CO<sub>2</sub>, 10.06 mg H<sub>2</sub>O. — 209.6 mg Sbst.: 23.4 ccm N (22°, 771 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 51.41, H 4.80, N 13.33. Gef. C 51.25, H 4.41, N 13.12.

Katalytische Hydrierung des Oxalo-sorbinsäure-diäthylesters: 10 g des Esters wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, mit einer Aufschwemmung von 0.05 g Pd-Kolloid versetzt und bis zum Aufhören der Absorption mit Wasserstoff von Atm.-Druck geschüttelt. Innerhalb 10 Stdn. wurden 2.09 l davon (für 2H<sub>2</sub> ber. 1.855 l) aufgenommen. Danach wurde der Alkohol weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit Äther verdünnt, getrocknet und nach dem Entäthern bei 12 mm destilliert. Teil I (4 g) ging bei 168–170° über, Teil II (2.2 g) bei 240–270°. Der Rest blieb als kohligter Rückstand im Kolben.

I wurde rektifiziert und analysiert. 122.4 mg Sbst.: 262.2 mg CO<sub>2</sub>, 98.8 mg H<sub>2</sub>O. — 105.1 mg Sbst.: 224.4 mg CO<sub>2</sub>, 86.1 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 58.98, H 8.26.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 58.50, H 9.01. Gef. C 58.42, 58.24, H 9.08, 9.17.

<sup>3)</sup> Siehe dazu Borsche, B. 45, 49 [1912], Bildung eines Stoffes C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> bei der katalytischen Hydrierung von Dibenzal-aceton, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O; ferner R. Kuhn u. Hoffer, B. 65, 170 [1932], Bildung von „Dihydro-disorbinsäure“, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, bei der Reduktion von Sorbinsäure, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, mit Natrium-amalgam.

Es lag also augenscheinlich ein Gemisch von Keto- und Oxy-korksäure-diäthylester vor. Übereinstimmend damit gewannen wir aus 0.5 g nur 0.22 g (ber. 0.87 g)  $\alpha$ -Keto-korksäure-diäthylester-Dinitro-2.4-phenyl-hydrazon, welches aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 82° krystallisierte.

23.86 mg Sbst.: 44.50 mg CO<sub>2</sub>, 11.30 mg H<sub>2</sub>O. — 96.20 mg Sbst.: 11.5 ccm N (19°, 746 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 50.92, H 5.70, N 13.21. Gef. C 50.87, H 5.30, N 13.46.

II (nach nochmaliger Destillation 1.8 g vom Sdp.<sub>12</sub> 258—262°) gab mit Dinitrophenyl-hydrazin kein krystallisiertes Derivat und wurde durch alkohol. Kalilauge zu einer öligen Säure verseift, die wir noch nicht näher untersucht haben.

Benzoyloxy-1-hexatrien-1.3.5-dicarbonsäure-1.6-diäthylester: 2.8 g rohen Oxalo-sorbinsäure-ester-Kaliums wurden in 30 ccm Äther mit 1.4 g Benzoylchlorid  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Entäthern des Filtrats vom KCl hinterblieb ein gelbliches Öl (3.05 g), das schnell erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äthanol bildete es gelbliche Nadeln vom Schmp. 77—78°.

31.8 mg Sbst.: 77.6 mg CO<sub>2</sub>, 16.8 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.25, H 5.86. Gef. C 66.55, H 5.91.

Acetoxy-1-hexatrien-1.3.5-dicarbonsäure-1.6-diäthylester: 2.8 g der Kaliumverbindung wurden wie eben mit 1.1 g Acetanhydrid umgesetzt. Dabei verwandelte sich das gelbe Ausgangsmaterial allmählich in weißes Kaliumacetat. Das Filtrat davon wurde eingedampft und der Rückstand 2-mal aus Petroläther (Sdp. 60°) umkrystallisiert. Er lieferte so 1.85 g langer, biegsamer, gelblicher Nadeln vom Schmp. 50—51°.

36.3 mg Sbst.: 79.0 mg CO<sub>2</sub>, 20.2 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 59.55, H 6.43. Gef. C 59.36, H 6.23.

$\alpha$ -Acetoxy-korksäure-diäthylester: 6.6 g des Vorigen wurden in 50 ccm Äthanol + 0.05 g Pd-Kolloid mit Wasserstoff gesättigt, der namentlich im Anfang stürmisch absorbiert wurde. Die Gesamtaufnahme war etwas größer als berechnet (etwa 1.6 l). Das Reduktionsprodukt, ein farbloses Öl, destillierte ohne Vorlauf unter 14 mm von 176—182°, bei der Rektifikation von 180—182°.

33.8 mg Sbst.: 72.6 mg CO<sub>2</sub>, 24.2 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 58.30, H 8.39. Gef. C 58.58, H 8.01.

## II. Katalytische Hydrierung des Oxalo-crotonsäure-diäthylesters (I).

8.56 g des Oxalo-crotonsäure-diäthylesters wurden in 50 ccm Alkohol aufgeschwemmt und unter den vorhin angegebenen Bedingungen hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme war anfangs sehr lebhaft, um dann ohne scharfen Knick allmählich abzuklingen. Im ganzen wurden etwa 1200 ccm absorbiert (für 1 H<sub>2</sub> ber. 890 ccm). Bei der Destillation im Vakuum (18 mm) gingen 5.1 g bei 156—158° über, etwa 1.5 g bei 220—240°, der Rest blieb verkohlt im Kolben. Fraktion I lieferte mit Semicarbazid das schon von Gault beschriebene Semicarbazon des  $\alpha$ -Keto-adipinsäure-diäthylesters<sup>4)</sup> (aus 50-proz. Alkohol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 118°; Ausbeute 0.3 g aus 1 g des Roh-esters), mit Phenyl-hydrazin das ebenfalls schon von Gault dargestellte  $\alpha$ -Keto-adipinsäure-diäthylester-Phenyl-hydrazon (aus Alkohol gelbe Nadelchen vom Schmp. 77°), das wir nach Kalb,

<sup>4)</sup> C. 1912, I 1987.

Schweizer und Schimpf<sup>5)</sup> in den Diäthylester der Indol-2-carbonsäure-3-propionsäure (aus Alkohol weiße Krystalle vom Schmp. 90°; Ausbeute aus 2.5 g Roh-ester 0.95 g) und in die bei 194–195° schmelzende Säure selbst verwandelten.

Fraktion II reagierte nicht mit Semicarbazid und Dinitrophenyl-hydrazin und gab bei der Verseifung eine ölige Säure, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

$\alpha$ -Benzoyloxy-muconsäure-diäthylester: Aus 2.52 g der Kaliumverbindung des Oxalo-crotonsäure-diäthylesters in 30 ccm Äther und 1.4 g Benzoylchlorid durch 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade Roh-ausbeute etwa 3 g, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 71–72°.

35.5 mg Sbst.: 83.6 mg CO<sub>2</sub>, 18.6 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 64.12, H 5.70. Gef. C 64.23, H 5.67.

$\alpha$ -Acetoxy-muconsäure-diäthylester: Aus 10 g der Kaliumverbindung und 4 g Acetanhydrid unter denselben Bedingungen wie vorher. Fast farbloses Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 188–189°, Roh-ausbeute etwa 9 g.

34.8 mg Sbst.: 71.4 mg CO<sub>2</sub>, 19.8 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 56.22, H 6.30. Gef. C 55.96, H 6.36.

Bei der katalytischen Hydrierung von 10.24 g des acetylierten Esters wurden etwa 1900 ccm Wasserstoff (für 2H<sub>2</sub> ber. 1780 ccm) absorbiert und 9 g  $\alpha$ -Acetoxy-adipinsäure-diäthylester als farbloses Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 155–160° erhalten. Staudinger und Ruzicka, die den Stoff aus  $\alpha$ -Brom-adipinsäure gewannen, geben seinen Sdp.<sub>15</sub> zu 161–165° an<sup>6)</sup>.

## 172. Robert Schwarz und Hermann Giese: Über die Konstitution der blauen Überchromsäure.

[Aus d. Anorgan. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. April 1932.)

Die blaue Überchromsäure, welche bei der bekannten Nachweis-Reaktion auf Chrom aus Chromat und Hydroperoxyd in saurer Lösung entsteht, besitzt nach Wiede<sup>1)</sup> die Formel HCrO<sub>5</sub>. Entsprechend der Konstitutionsformel (I) soll in ihr das Chrom siebenwertig in Form einer einbasischen Peroxysäure vorliegen<sup>2)</sup>. Die Siebenwertigkeit des Chroms muß Bedenken erregen, denn auf Grund des Atombaues ist bei einem Element der sechsten Gruppe die Valenzzahl 7 sehr unwahrscheinlich, und außerdem entstehen in allen anderen, bisher bekannten Fällen bei der Umsetzung von Hydroperoxyd mit Salzen der Metallsäuren peroxydische Verbindungen mit —O—O—Gruppe, ohne daß eine Erhöhung der Wertigkeit des Zentralatoms eintritt (Pertitanate, Perzirkonate, Pervanadinate, Permolybdate usw.).

Am naheliegendsten wäre somit die Annahme, daß das Hydroperoxyd mit Chromsäure unter Bildung einer peroxydischen Verbindung ohne Er-

<sup>5)</sup> B. 59, 1858 [1926].

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 7, 448 [1924].

<sup>1)</sup> O. F. Wiede, B. 31, 516 [1898]. Betreffe älterer Anschauungen über ihre Zusammensetzung vergl. die bei Wiede, B. 30, 2178 [1897], gegebene historische Übersicht über die Ergebnisse früherer Autoren (Barreswil, Moissan, Fairley, Berthelot), die alle voneinander stark abweichen.

<sup>2)</sup> K. A. Hofmann, B. 37, 1663 [1904]; E. H. Riesenfeld, B. 41, 3946 [1908].