

3 ccm Pufferlösung gegeben. Die festverkorkten Gläser werden 8 Tage im Thermostaten bei 25° belassen, dann der unverbrauchte Aldehyd durch Ausäthern zurückgewonnen und bestimmt. Der Kondensationsvorgang wird wie oben in % d. Th. berechnet.

d) Amino-säure und Keto-säure: In 5 Reagensgläser werden je 5 ccm einer $m/_{10}$ wäßrigen Lösung von [3.4-Methylenedioxy-phenyl]-alanin, $1/2$ Millimol [3.4-Methylenedioxy-phenyl]-brenztraubensäure und je 3 ccm Pufferlösung gegeben. Nach 8-tägigem Aufbewahren bei 25° wird die unverbrauchte Keto-säure wie oben bestimmt und der Umsatz in % d. Th. berechnet.

4) Gewinnung von 6.7,3'.4' - Bis-methylenedioxy-1.2,3,4-tetrahydro-benzyl-isochinolin unter physiologischen Bedingungen.

1.05 g Homo-piperonylamin-Chlorhydrat ($1/_{200}$ Mol) werden in 200ccm Wasser gelöst und mit 0.82 g Homo-piperonal ($1/_{200}$ Mol) versetzt. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung wird durch Vergleich mit Farb-indicatoren und Pufferlösungen zu $p_H = 5$ ermittelt. Nach 8-tägigem Stehen des Ansatzes im Thermostaten bei 25° wird der unverbrauchte Aldehyd durch Ausäthern entfernt und die wäßrige Lösung mit Ammoniumhydroxyd alkalisch gemacht. Die voluminös abgeschiedene Base wird durch Absaugen isoliert und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt schmilzt bei 98°¹⁴⁾. Ausbeute 87 mg, d. s. 5 % d. Th. Die Base wird in wenig Äther gelöst, die Lösung filtriert und durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Chlorhydrat der Base ausgefällt. Das Rohprodukt schmilzt bei 235°.

Zur Analyse wird das Chlorhydrat aus Methylalkohol umkrystallisiert und in der Vakuum-Trockenpistole 2 Stdn. bei 80° getrocknet. Der Schmp. bleibt bei 235°.

2.820 mg Sbst.: 6.40 mg CO₂, 1.26 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₄NCl (347.9). Ber. C 62.10, H 5.21. Gef. C 61.90, H 5.00.

9. R. Malachowski und Z. Jerzmanowska Sienkiewiczowa: Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Äthylen-tetracarbonsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów.]

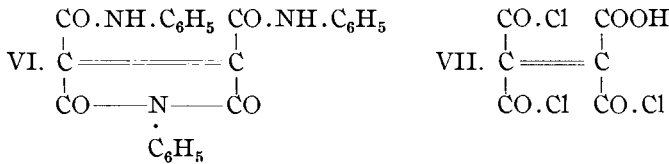
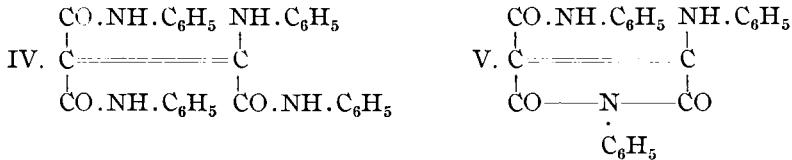
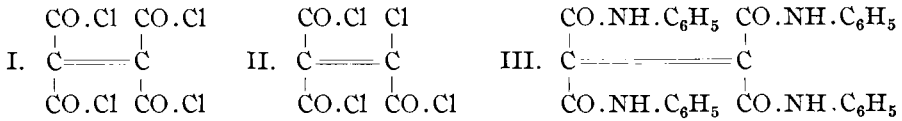
(Eingegangen am 22. November 1934.)

In dem Äthylen-tetracarbonsäure-tetrachlorid (I) hofften wir einen reaktionsfähigen, zu verschiedenen Synthesen geeigneten Körper zu gewinnen. Wider Erwarten begegneten wir aber bei Versuchen zur Darstellung dieser Verbindung ganz besonderen Schwierigkeiten. Thionylchlorid war ohne Wirkung, dagegen reagierte Phosphorpentachlorid leicht mit der Säure, es entstand aber in dieser Reaktion — gleichwohl, ob genau die berechnete Menge von 4 Molen oder ein Überschuß vom Reagens angewandt wurde — immer ein Gemenge verschiedener Säure-chloride, das sich durch mehrmalige Destillation nicht zerlegen ließ. Um die Bestandteile dieses Gemisches kennen zu lernen, haben wir es mit Anilin¹⁾ kondensiert.

¹⁴⁾ Buck, Perkin u. Stevens, Journ. chem. Soc. London **127** 1467 [1925], fanden als Schmelzpunkt der Base 84—85°.

¹⁾ Nach Bischoff, B. **40**, 3164 [1907], soll beim Kochen des Äthylen-tetracarbonsäure-methylesters mit Anilin ein Tetraanilid vom Schmp. 270° entstehen; zum Beweis wird nur eine N-Bestimmung angeführt.

Nach geeigneter Aufarbeitung konnten aus dem Kondensationsprodukt drei verschiedene Verbindungen isoliert werden, denen gemäß ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten die Formeln III, IV und V zu erteilen sind.



III ist, wie ersichtlich, das Tetraanilid der Äthylen-tetracarbonsäure. Es ist farblos, schmilzt bei 224° und liefert beim Schmelzen, sowie beim Kochen mit Eisessig einen gelben Körper vom Schmp. 195°, für welchen sich die Formel VI ableitet. Bemerkenswert ist, daß es nicht gelingt, den Ringschluß in der zweiten Molekül-Hälfte zu erzwingen.

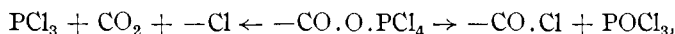
IV und V sind Anilide der Anilino-äthylen-tricarbonsäure. IV krystallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmp. 188° und kann in voller Analogie zu dem Übergang von III in VI in eine bei 232° schmelzende, orange-rote Substanz verwandelt werden, die sich mit dem dritten Kondensationsprodukt V identisch erweist. Die Verbindungen III, IV und V entstehen in ungefähr gleichen Mengen, die Gesamt-ausbeute an isolierten Produkten beträgt gegen 50% d. Th. VI wurde unter den Kondensationsprodukten nicht aufgefunden.

Aus diesen Befunden folgt, daß bei der Umsetzung von Äthylen-tetracarbonsäure mit Phosphorpentachlorid, neben dem erwarteten Reaktionsprodukt I, das Trichlorid der Chlor-äthylen-tricarbonsäure (II) gebildet wird. Um diese Annahme zu sichern, haben wir das Gemisch der Säure-chloride mit Alkohol umgesetzt und erhielten dabei erwartungsgemäß, außer dem Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester, einen dem Trichlorid II entsprechenden Triäthylester, dessen Struktur sich durch Kondensation mit Natrium-malonester und nachfolgende Verseifung zu der *trans*-Aconitsäure einwandfrei feststellen ließ.

Für die Aufklärung des Reaktionsverlaufs war nun die weitere Beobachtung ausschlaggebend, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Äthylen-tetracarbonsäure Kohlendioxyd gebildet wird. Die Abspaltung tritt bei 15—20° nur in geringem Maße ein, wird jedoch beim Erwärmen auf 80—100° ganz bedeutend und geht dann in wenigen Stunden zu Ende. Wir führten eine Reihe von Versuchen in der Weise aus, daß jeweils eine bestimmte Menge Äthylen-tetracarbonsäure mit wechselnden Mengen Phosphorpentachlorid bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt und das gebildete Kohlendioxyd quantitativ ermittelt wurde. Aus der beigefügten Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß in verschiedenen Versuchen stets ungefähr derselbe Endwert von 0.5—0.7 Mol CO₂ auf 1 Mol Säure erreicht wird.

Mole PCl ₅	Reakt.-Dauer in Stdn.	Temp.	Mole CO ₂
5	126	20°	0.18
	2	110°	0.31
6	2	100°	0.65
	1	120°	0.02
8	20	20°	0.11
	3	100°	0.44
10	20	28°	0.12
	3	100°	0.45

Wenn es nach dem vorangehenden ohne weiteres klar ist, daß die Kohlendioxyd-Entwicklung mit der Bildung des Trichlorids II zusammenhängt, so dürfen über den Mechanismus dieser Reaktion verschiedene Annahmen gemacht werden. Es könnte nämlich die Verdrängung der Carboxylgruppe durch das Chloratom so stattfinden, daß zunächst das Trichlorid VII entsteht. Dieses reagiert nur zu einem Teil normal weiter, zum anderen Teil aber liefert es unter Kohlendioxyd-Abspaltung das Äthylen-tricarbon-säure-trichlorid, welches dann von Phosphorpentachlorid zu II chloriert wird. Eine andere Möglichkeit zur Deutung des Reaktionsverlaufs besteht in der Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen der freien Carboxylgruppe des Trichlorids VII und dem Phosphorpentachlorid zur Bildung des Körpers von der Formel VIII führt, der weiter auf zwei verschiedene Weisen zerfallen kann:



wobei die abnorme Reaktion sich als Folge der Anhäufung negativer Substituenten in VIII erklären würde. Zwar sind unseres Wissens derartige phosphor-haltige Derivate der Carbonsäuren nicht isoliert worden, es ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß sie als Zwischenstufen auftreten, wenn Säure-chloride mittels Phosphorpentachlorids hergestellt werden. Außerdem kennt man Verbindungen, bei denen eine ähnliche Gruppierung experimentell nachgewiesen wurde²⁾.

Es stand zu erwarten, daß sich eine sichere Entscheidung über diese beiden Erklärungs-Möglichkeiten treffen ließe, wenn man das Trichlorid VII darstellte und seine Eigenschaften untersuchte. Wir haben also Äthylen-tetracarbonsäure mit nur drei Molen Phosphorpentachlorid umgesetzt und fanden, daß unter diesen Bedingungen das Trichlorid VII glatt gebildet

²⁾ L. Anschütz, A. 454, 71 [1927].

wird; destilliert man aber diese Verbindung zwecks Reinigung im Vakuum, so spaltet sie Chlorwasserstoff ab, und man bekommt als einheitliches Endprodukt das Anhydro-äthylen-tetracarbonsäure-dichlorid (IX). Es war nun interessant zu untersuchen, wie sich dieses Anhydro-chlorid gegenüber Phosphopentachlorid verhalten würde, da es möglich erschien, daß auf diesem Wege reines Tetrachlorid I zu gewinnen wäre. Der Versuch zeigte, daß dies nicht der Fall ist, vielmehr findet die Umsetzung in derselben Weise statt, wie bei der oben geschilderten Reaktion, d. h. es entsteht unter Kohlendioxyd-Abspaltung ein Gemisch der Säure-chloride. In Anbetracht dieser Analogie wird man berechtigt sein, auch für den Verlauf beider Reaktionen eine weitgehende Übereinstimmung anzunehmen, d. h. daß das Anhydro-chlorid zunächst Phosphorpentachlorid addiert, wobei die Verbindung VIII entsteht, die dann weiter nach dem angegebenen Schema zerfällt. Somit erweist sich diese Auffassung von dem Reaktions-Mechanismus als den Tatsachen entsprechend.

Das Anhydro-chlorid IX ist sehr reaktionsfähig und kann zur Herstellung partiell substituierter Derivate der Äthylen-tetracarbonsäure dienen. Erhalten wurden: Diäthyl-, Triäthyl-, Anhydro-diäthyl- und Anhydro-diphenylester. Bei Versuchen durch Einwirkung von Silberoxyd oder Silbersalz der Äthylen-tetracarbonsäure auf das Anhydro-chlorid zu dem Di-anhydrid C_6O_6 zu gelangen, hatten wir keinen Erfolg³⁾. Es scheint nach allen bisherigen Erfahrungen, daß die Synthese eines Systems von zwei Fünfringen mit gemeinsamer Doppelbindung auf besondere Schwierigkeiten stößt.

Zum Schluß sei noch kurz auf die Darstellung der Äthylen-tetracarbonsäure eingegangen. Den Äthylester dieser Säure gewinnt man nach Blank und Samson⁴⁾ in der Weise, daß Brom-malonester in Benzol-Lösung mit trockenem Kaliumcarbonat mehrere Stunden erwärmt wird. Wir haben gefunden, daß man die Reaktionsdauer ganz bedeutend herabsetzen kann, wenn für die Gegenwart von Wasser gesorgt wird, was am besten durch die Anwendung von wasser-haltigem Benzol zu erreichen ist. Eine ganz ähnliche Beobachtung betrifft die Gewinnung der freien Säure. Bemerkenswerterweise läßt sich Äthylen-tetracarbonsäure aus ihren Salzen nicht in der sonst üblichen Weise darstellen. Es bleibt als einziges Mittel, daß man nach Bischoff und Siemaszko⁵⁾ das saure Kaliumsalz „in Benzol suspendiert und unter kräftigem Umschütteln mit trockenem Chlorwasserstoff zersetzt“. Bei genauer Befolgung dieser Vorschrift wird indessen keine Äthylen-tetracarbonsäure erhalten, das Kaliumsalz reagiert nicht mit trockenem Chlorwasserstoff. Einen Erfolg hatten wir bei der Anwendung dieser Methode erst dann, als wir erkannten, daß auch hier ein Wasser-Zusatz entscheidend wirkt. Nach dem so abgeänderten Verfahren erhält man Äthylen-tetracarbonsäure leicht mit der Ausbeute von 75 % vom angewandten Brom-malonester, was äußerst günstig erscheint, wenn man die große Zahl der Operationen und die dabei unvermeidlichen Verluste bedenkt.

³⁾ vergl. dazu H. Staudinger u. W. Kreis, *Helv. chim. Acta* **6**, 327 [1923]; E. Philippi u. R. Seka, *Monatsh. Chem.* **45**, 273 [1925].

⁴⁾ B. **32**, 860 [1899].

⁵⁾ B. **29**, 1291 [1896].

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Äthylen-tetracarbonsäure.

Zu 240 g Brom-malonester, Sdp. 110–114⁰/10 mm, werden 720 g Kaliumcarbonat Merck und 360 ccm mit Wasser gesättigtes Benzol hinzugefügt und auf dem Wasserbade 3–4 Stdn. erhitzt. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, daß eine entnommene Probe beim Eindunsten zu trockner Masse erstarrt. Nach Zugabe von 300 ccm Benzol und 1000 ccm Wasser wird bis zur Auflösung des Kaliumcarbonats durchgeschüttelt, die Benzol-Schicht abgetrennt und die wäßrige Flüssigkeit 2-mal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Auszüge trocknet man über Na₂SO₄, destilliert zunächst das Lösungsmittel ab und fraktioniert im Vakuum. Die Hauptmenge des Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylesters geht bei 190–198⁰/9 mm über und erstarrt sofort beim Abkühlen. Aus dem Vorlauf 110–190⁰ und Nachlauf 198–210⁰ erhält man durch Abpressen weitere Mengen des Esters. Das Rohprodukt (136 g) wird mit 20 ccm Alkohol verschmolzen und liefert 126 g des bei 55.5–57⁰ schmelzenden reinen Esters (80% d. Th.).

Zur Verseifung werden 100 g Ester portionsweise in eine Lösung von 110 g Kaliumhydroxyd in 160 ccm Wasser eingetragen. Man läßt 15 Min. stehen und gibt hierauf 40 ccm Eisessig und 1200 ccm Alkohol hinzu. Der ausgeschiedene Niederschlag des neutralen Kaliumsalzes wird mit Alkohol und Äther gewaschen, in 200 ccm kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit 160 ccm Eisessig versetzt. Es fällt das krystalline saure Kaliumsalz aus, das abgesaugt und mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute 84 g (95% d. Th.).

30 g feingepulvertes Dikaliumsalz werden in einem dickwandigen Reagenrohr von 5 cm Durchmesser und 20 cm Höhe mit 60 ccm Benzol übergossen; dann wird durch ein bis zum Boden reichendes Zuleitungsrohr ein möglichst kräftiger Strom von Chlorwasserstoff hindurchgeschickt. Nach 2–3 Min. gibt man, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, 10 ccm und etwas später noch 30 ccm wasser-haltiges Benzol, das unmittelbar vorher durch Ausschütteln mit Wasser bereitet wird. Die eintretende Reaktion gibt sich durch Erwärmung kund, nachher fällt die Temperatur wieder. Nach 1 Stde. wird das Einleiten von HCl unterbrochen und 30 Min. CO₂ eingeleitet. Man filtriert, wäscht mit Benzol und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Abdampfen 20.3 g Äthylen-tetracarbonsäure vom Schmp. 170⁰. Der Rückstand von der Äther-Extraktion, der stets etwas unzersetztes Dikaliumsalz enthält, wird mit der 3-fachen Menge eiskaltem Wasser digeriert, das ungelöst Bleibende abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Durch Einwirkung von HCl gewinnt man daraus in der oben beschriebenen Weise noch 1.1 g Säure. Gesamt-ausbeute 21.4 g, d. h., 97.5% d. Th. (auf Dikaliumsalz bezogen). Zur Reinigung löst man 20 g Säure in 180 ccm Äther, engt die Lösung bis zum Gesamt-gewicht von 60 g ein und versetzt mit 140 ccm Chloroform. Man erhält 18 g Äthylen-tetracarbonsäure vom Schmp. 184⁰, korr. (Temp.-Erhöhung 4–5⁰ pro Min.).

Versuche zur Darstellung des Tetrachlorids I.

1) Zu 80 g PCl₅ (4 Mole) und 20 g POCl₃ wurden 20 g feingepulverte Äthylen-tetracarbonsäure (Schmp. 184⁰) unter Umschütteln zugegeben und das verflüssigte Gemisch 30 Min. auf 80⁰ erwärmt. Bei nachfolgender

Destillation ging die Hauptmenge (26 g) bei 104–117°/10 mm stetig über. Sie wurde mehrmals fraktioniert, ohne daß es gelang, scharf siedende Fraktionen zu isolieren. Die tiefer siedenden Anteile enthielten 46.6% Cl, die höher siedenden 43.6% Cl. (ber. für das Tetrachlorid 51.04%).

2) 120 g PCl_5 (6 Mole), 40 g POCl_3 und 20 g Säure wurden in gleicher Weise umgesetzt und zuletzt 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde von ausgeschiedenem PCl_5 abfiltriert und im Vakuum destilliert. Bei 105–106.5°/10 mm gingen 9 g Öl über, das 49.3% Cl enthielt. In einem anderen Versuch, bei welchem 8 Stdn. auf 50° erwärmt wurde, erhielt man Fraktionen vom Sdp.₁₀ 107–108° (54.4% Cl) und 108–110° (54.2% Cl). Daß auch hier ein Gemisch vorlag, ließ sich schon während der Destillation an der Schlieren-Bildung erkennen.

Zum Nachweis und ebenso zur quantitativen Bestimmung des Kohlendioxyds diene eine einfache Anordnung, die im Prinzip darin bestand, daß die gasförmigen Reaktionsprodukte mittels eines trocknen, CO_2 -freien Luft-Stromes zunächst durch einen mit reinem Wasser beschickten Kali-Apparat und dann durch Baryt-Lösung geleitet wurden. Die Genauigkeit der Bestimmung wurde an der Reaktion der Oxalsäure mit konz. H_2SO_4 erprobt; die erhaltenen Werte waren etwa um 2% zu niedrig. Es wurde außerdem geprüft, ob in der untersuchten Reaktion nicht primär, was immerhin denkbar wäre, Phosgen entsteht, doch fielen sämtliche Proben auf Phosgen (Bildung von Diphenyl-harnstoff und Chlor-kohlensäure-ester) negativ aus.

Kondensation mit Anilin.

4.8 g des mit 6 Molen PCl_5 hergestellten Chlorid-Gemisches mit 52.9% Cl-Gehalt wurden in 50 ccm Äther gelöst und bei –10° zu 26 g Anilin in 50 ccm Äther allmählich zugegeben. Nach einigem Stehen wurde der gelbrote Niederschlag abfiltriert, mit Äther, 2-proz. Salzsäure und Wasser mehrmals gewaschen und dann getrocknet. Zur Trennung der gebildeten Anilide behandelte man das Rohprodukt (7.4 g) mit 500 ccm warmem Aceton, wodurch die Anilide IV und V aufgelöst wurden und das Anilid III (1.0 g) hinterblieb, das mit Aceton gründlich ausgewaschen wurde. Die Aceton-Lösung goß man in die 5-fache Menge Wasser und extrahierte den ausgeschiedenen Niederschlag mit 300 ccm heißem Benzol, welches allein das Anilid V aufnahm. Ungelöst blieben 1.5 g Anilid IV; die Benzol-Lösung lieferte beim Einengen 1.5 g Anilid V.

Äthylen-tetracarbonsäure-tetraanilid (III) bildet gelblichweiße, kleine Nadelchen, die bei 224–225°, korr. zu einer roten Flüssigkeit schmelzen, indem zugleich VI gebildet wird. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

0.1788 g Sbst.: 0.4698 g CO_2 , 0.0827 g H_2O . — 0.1872 g Sbst.: 18.40 ccm N (23°, 748 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 71.40, H 4.80, N 11.10. Gef. C 71.65, H 5.17, N 11.06.

Anilino-äthylen-tricarbonsäure-trianilid (IV) kristallisiert aus Chloroform in grünlichgelben, sternartig angeordneten Nadeln, die Krystall-Chloroform enthalten. Die bei 85° getrocknete Substanz ist chloroform-frei und schmilzt bei 188°, korr. unter Übergang in V. Löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. Wird durch Kochen mit Eisessig in V umgewandelt.

0.1892 g Sbst.: 0.5062 g CO_2 , 0.0904 g H_2O . — 0.1582 g Sbst.: 16.60 ccm N (18°, 737 mm).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 73.08, H 5.08, N 11.76. Gef. C 72.95, H 5.34, N 11.85.

Anilino-äthylen-tricarbonensäure-anil-anilid (V) scheidet sich beim Umlösen aus Eisessig oder Benzol in zentimeterlangen, dünnen, orangefarbenen Nadeln aus, die bei 232° , korr. ohne Zersetzung schmelzen. Löslich in Aceton, heißem Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther.

0.1880 g Sbst.: 0.4966 g CO_2 , 0.0784 g H_2O . — 0.2426 g Sbst.: 24.30 ccm N (22° , 735 mm). — 0.0074, 0.0038 g Sbst. in 0.1232, 0.0566 g Campher: $\Delta = 6.5^{\circ}$, 7.0° .

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 72.04, H 4.46, N 10.97, Mol.-Gew. 383.

Gef. „ 72.03, „ 4.66, „ 11.10, „ 368, 383.

Äthylen-tetracarbonsäure-anil-dianilid (VI): 1.4 g Anilid III wurden mit 120 ccm Eisessig 15 Min. zum Sieden erhitzt und die entstandene klare, rotgefärbte Lösung mit der 2-fachen Menge Wasser versetzt, wobei das Anilid VI in gelben Flocken ausfiel (1.0 g). Aus Benzol erhält man goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 195° , korr. Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Benzol; die Lösungen sind orangerot gefärbt.

0.1382 g Sbst.: 0.3558 g CO_2 , 0.0554 g H_2O . — 0.1620 g Sbst.: 14.85 ccm N (23° , 735 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 70.05, H 4.16, N 10.22. Gef. C 70.21, H 4.47, N 10.13.

Chlor-äthylen-tricarbonensäure-triäthylester: 10 g Äthylen-tetracarbonsäure und 60 g Phosphorpentachlorid wurden in der oben angegebenen Weise umgesetzt und das von Phosphorchloriden befreite Reaktionsprodukt zu 100 ccm eisgekühltem absol. Alkohol gegeben. Nach 1-stdg. Stehen wurde auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Eine Vakuum-Destillation ergab zwei Fraktionen: A) Sdp.₁₁ $169-182^{\circ}$ (6.5 g) und B) Sdp.₁₁ $182-198^{\circ}$ (3.0 g). B erstarrte beim Abkühlen und erwies sich identisch mit dem Tetraäthylester der Äthylen-tetracarbonsäure (Schmp. und Misch-Schmp. 55°). A wurde noch 2-mal destilliert und ergab 3.6 g Chlor-äthylen-tricarbonensäure-triäthylester, welcher bei $163-164.5^{\circ}/10$ mm siedet und ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl darstellt.

d_4^{20} 1.1869, n_D^{20} 1.4579, Mol.-Refrakt. ber. 62.36, gef. 64.03.

0.1920 g Sbst.: 0.3330 g CO_2 , 0.0976 g H_2O . — 0.3730 g Sbst.: 0.1912 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}$. Ber. C 47.38, H 5.43, Cl 12.72. Gef. C 47.30, H 5.69, Cl 12.68.

1.5 g Ester kondensierte man mit Na-Malonester, der aus 2.1 g Malonester und 0.3 g Na in 10 ccm Alkohol bereitet worden war. Das in üblicher Weise isolierte Kondensationsprodukt wurde durch Destillation im Vakuum von überschüssigem Malonester befreit und der Rückstand direkt durch Kochen mit 20-proz. Salzsäure verseift. Beim Abdampfen erhielt man Krystalle, die bei $192-193^{\circ}$ schmolzen und im Gemisch mit der *trans*-Aconitsäure keine Schmelzpunkts-Depression zeigten.

Äthylen-tetracarbonsäure-anhydro-dichlorid (IX).

Man versetzt 10 g Äthylen-tetracarbonsäure mit 30 g POCl_3 und gibt unter Umschütteln 30 g PCl_5 hinzu. Sobald dies verbraucht ist, werden abwechselnd in Portionen noch 40 g Säure und 120 g PCl_5 zugesetzt, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über die Handwärme steigt. Zuletzt wird 30 Min. auf 40° erwärmt und abfiltriert. Den Rückstand (5 g) behandelt man in gleicher Weise mit 10 g PCl_5 , worauf fast alles gelöst wird. Nun destilliert man im Vakuum bei $40-50^{\circ}$ das Phosphoroxychlorid ab. Wird dann die Bad-Temperatur auf 100° gesteigert, so tritt ein Zerfall ein,

der sich durch heftiges Aufsieden und vorübergehende Druck-Steigerung bemerkbar macht. Bei nachfolgender Fraktionierung destilliert die Hauptmenge (42.8 g) bei 116—118.5⁰/9 mm. Dies Produkt enthält noch gegen 3% P und wird zur Reinigung 2-mal aus dem Widmer-Kolben rektifiziert. Reines Äthylen-tetracarbonsäure-anhydro-dichlorid (IX) siedet bei 115.5—116.0⁰/8 mm, ist P- und H-frei und stellt ein gelbliches, äußerst hygroskopisches Öl dar. Ausbeute 31.2 g, d. h. 57% d. Th.

0.2084 g Sbst.: 0.2454 g CO₂. — 0.2094 g Sbst.: 0.2732 g AgCl.
C₆O₅Cl₂. Ber. C 32.30, Cl 31.81. Gef. C 32.12, Cl 32.26.

16 g Anhydro-chlorid IX wurden mit 15.5 g PCl₅ versetzt und 20 Stdn. auf 50⁰ erwärmt. Nach dieser Zeit trat völlige Auflösung ein, bei welcher zugleich eine geringe Menge CO₂ abgespalten wurde (0.015 Mol pro 1 Mol Säure). Während der nachfolgenden Destillation wurde beim Erwärmen über 50⁰ eine Gasentwicklung beobachtet, und man erhielt 14.6 g eines gleichmäßig von 101—110⁰/8 mm siedenden Produktes, welches durch weitere 2-malige Destillation mit dem Widmer-Aufsatz in 3 Fraktionen zerlegt wurde. Die einzelnen Fraktionen kondensierte man mit Anilin in der oben beschriebenen Weise.

Fraktion	Sdp. _s	% Cl	Anilid-Ausb. in % d. Gesamtmenge		
			III	IV	V
1	102—103 ⁰	48.5	10	50	40
2	103—108 ⁰	—	36	36	28
3	108—110 ⁰	48.8	78	16	6

Aus der Tabelle folgt, daß in sämtlichen Fraktionen die Säure-chloride I und II enthalten waren, daneben wohl auch unverändertes Anhydrochlorid IX, womit die relativ niedrigen Cl-Werte erklärt wären.

Äthylen-tetracarbonsäure-triäthylester (X): 15.5 g Anhydrochlorid IX wurden mit 200 ccm Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit der 5-fachen Menge Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit 10-proz. NaHCO₃ bis zur neutralen Reaktion durchgeschüttelt, der wäßrige Auszug angesäuert und ausgeäthert. Nach Entfernung des Äthers bleibt der Triäthylester als dickes, farbloses Öl zurück, das sich nicht ohne Zersetzung destillieren läßt.

0.2010 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.1062 g H₂O. — 0.4318 g Sbst.: 14.70 ccm n/10-NaOH.
C₁₂H₁₆O₈ (einbas.). Ber. C 49.98, H 5.59, Mol.-Gew. 288.
Gef. „ 49.49, „ 5.90, „ 293.

Äthylen-tetracarbonsäure-anhydro-diäthylester (XI): Bildet sich, wenn X im Vakuum destilliert wird. Sdp.₉ 162—163⁰, Schmp. 33—35⁰. Gibt mit Dimethyl-anilin eine tiefviolette Färbung.

0.1916 g Sbst.: 0.3463 g CO₂, 0.0725 g H₂O.
C₁₀H₁₀O₇. Ber. C 49.57, H 4.17. Gef. C 49.30, H 4.23.

Äthylen-tetracarbonsäure-1.2-diäthylester, durch Hydrolyse von XI erhalten, schmilzt bei 103—104⁰; löslich in Wasser.

0.2708 g Sbst.: 0.4528 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.2324 g Sbst.: 17.44 ccm n/10-NaOH.
C₁₀H₁₂O₈ (zweibas.). Ber. C 46.13, H 4.65, Mol.-Gew. 260.
Gef. „ 45.62, „ 4.71, „ 266.

Äthylen-tetracarbonsäure-anhydro-diphenylester: 1.3 g Anhydro-chlorid IX wird zu 1.1 g Phenol in 30 ccm Äther bei -10° tropfenweise zugesetzt, wobei vorübergehend eine blutrote Färbung auftritt. Es wird eingedunstet und mit kaltem Äther gewaschen. Ausbeute 0.8 g gelbliche Krystalle vom Schmp. $103-104^{\circ}$. Löslich in Benzol und Chloroform.

0.1762 g Sbst.: 0.4130 g CO_2 , 0.0500 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_7$. Ber. C 63.89, H 2.98. Gef. C 63.92, H 3.17.

10. J. R. Hosking und G. W. Brandt: Über die Diterpen-oxyde des Harzes von *Dacrydium Colensoi*, II. Mitteil.: Zur Kenntnis des Manoyloxyds.

[Aus d. Dominion Laborat., Wellington, Neu Seeland.]

(Eingegangen am 15. November 1934.)

In der I. Mitteil.¹⁾ zeigten wir, daß der Hauptbestandteil im neutralen Anteil des Harzes von *Dacrydium Colensoi* ein krystallines tricyclisches Diterpenoxyd $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ ist, das eine Doppelbindung enthält; wir gaben ihm den Namen Manoyloxyd.

Weitere Aufklärung bezüglich des Kohlenstoff-Skeletts, aus dem das Molekül aufgebaut ist, erhielten wir durch Dehydrierung des Manoyloxyds mit Selen nach der Dielschen Methode. Diese Reaktion führte zur Isolierung eines Naphthalin-Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$, der sich als identisch mit 1.2.5-(1.5.6-)Trimethyl-naphthalin (III) erwies, und zur Isolierung eines Phenanthren-Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$. Die Schmelzpunkte dieses Kohlenwasserstoffs, seines Chinons und Chinoxalins stimmten mit den für das Trimethyl-phenanthren angegebenen überein, das durch Dehydrierung von Dehydro-*iso*-agathensäure-methylester²⁾ erhalten und dann durch Synthese als identisch mit 1.2.8-(1.7.8-)Trimethyl-phenanthren (IV)³⁾ erkannt worden war. Als Manoyloxyd zuerst mit Ameisensäure erhitzt und dann mit Selen dehydriert wurde, ergab sich als Hauptprodukt der Reaktion das gleiche Phenanthren-Derivat.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß Manoyloxyd ein hydriertes Naphthalin-Derivat ist, mit einer Seitenkette, die entweder an der 5- oder 6-Stellung des Naphthalin-Kernes haftet, und die unter dem Einfluß gewisser Reagenzien befähigt ist, sich zu einem dritten 6-gliedrigen Ring zu schließen. Die Stellung der beiden tertiär gebundenen Kohlenstoffatome, die während der Dehydrierung entfernt werden, muß noch experimentell bestimmt werden. Wenn man indessen annimmt, daß das Molekül aus einer regelmäßigen Kette von Isopren-Einheiten aufgebaut ist, so würde das Kohlenstoff-Skelett des Manoyloxyds durch Formel I dargestellt werden können. Das Kohlenstoff-Skelett des Manoyloxyds ist demnach identisch mit dem der Agathendisäure²⁾ und des Sclareols⁴⁾.

¹⁾ B. **67**, 1173 [1934].

²⁾ L. Ruzicka u. J. R. Hosking, *Helv. chim. Acta* **14**, 203 [1931].

³⁾ R. D. Haworth u. C. R. Marvin, *Journ. chem. Soc. London* **1932**, 2720.

⁴⁾ L. Ruzicka u. M. M. Janot, *Helv. chim. Acta* **14**, 645 [1931].