

Lösung im Vakuum hinterbleibt ein gelber, krystallisierender Rückstand, der mehrmals aus Petroläther umgelöst wird. Farblose Krystalle vom Schmp. 161°. Ausbeute 1.5 g.

4.701 mg Sbst.: 12.445 mg CO₂, 3.550 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.24, H 8.49. Gef. C 72.20, H 8.45.

Verseifung des 3,3-Dichlor-*trans*-β-dekalons (VIII).

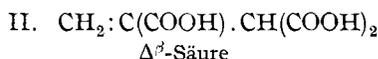
2 g Dichlor-dekalon werden mit 50 ccm 5-proz. Sodalösung 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird mit verd. Salzsäure angesäuert und die ausfallende Säure ausgeäthert. Der getrocknete Äther-Auszug liefert nach dem Abdampfen farblose Krystalle, die nach dem Umlösen aus Äther bei 134° schmelzen und mit *Bz*-Hexahydro-hydrindenol-(2)-2-carbonsäure identisch sind. Ausbeute 1.5 g.

75. R. Malachowski und W. Czornodola: Über Propen- α,α,β -tricarbonsäuren.

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

(Eingegangen am 14. Januar 1935.)

In Fortführung der Arbeit über Derivate der Äthylen-tricarbonsäure¹⁾ waren wir seit längerer Zeit bestrebt, die beiden Propen- α,α,β -tricarbonsäuren I und II, sowie ihre Ester kennen zu lernen. Zur Darstellung des



Δ^α -Äthylesters wählten wir anfänglich dasselbe Verfahren, das uns bereits in der Äthylen-Reihe gute Dienste geleistet hatte, und in der letzten Zeit von J. W. Baker²⁾ zur Gewinnung des Δ^α -Methylesters angewandt wurde, d. h. der Propan- α,α,β -tricarbonsäure-triäthylester wurde bromiert und der gebromte Ester mit Pyridin behandelt. Bald erkannten wir aber, daß auf diesem Wege der Δ^α -Ester nicht zu gewinnen ist, da erstens vom Pyridin eine Verschiebung der Doppelbindung bewirkt wird, was auch Baker³⁾ in einer kürzlich erschienenen Notiz hervorhebt, zweitens aber, weil das so gewonnene Produkt stets nicht unbeträchtliche Mengen gesättigten Esters enthält, wie dies schon oft in ähnlichen Fällen konstatiert wurde.

Dagegen gelang es, durch Kondensation von Brenztraubensäure-äthylester mit Malonester bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Zinkchlorid den Δ^α -Ester in vorzüglicher Ausbeute rein zu gewinnen. Erfolglos aber waren alle Versuche, aus dem Ester unter Anwendung verschiedenster Verseifungsmittel die Δ^α -Säure I selbst zu erhalten⁴⁾.

¹⁾ T. Gradowska, A. Krynicki u. R. Malachowski, Bull. Internat. Acad. polon. Sciences 1933, 852 (C. 1934, I 3579). ²⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 811.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1934, 1467.

⁴⁾ Bischoff (B. 23, 1934 [1890]) isolierte als Nebenprodukt der sauren Verseifung von α -Chlor-propan- α,α,β -tricarbonsäure-ester in äußerst umständlicher Weise geringe Menge einer Säure, die er trotz abweichender Analysen-Werte für die Δ^α -Säure hielt, da sie beim Erhitzen unter CO₂-Verlust Mesaconsäure bildete. Wir haben diese Angabe nicht näher geprüft.

Mit der angenommenen Struktur steht dieses negative Ergebnis ganz im Einklang, denn es entspricht vollkommen dem Verhalten der Äthylen-tricarbonsäure-ester und kann ebenso wie dort auf gesteigertes Additions-Vermögen der von 3 Carboxylgruppen flankierten Doppelbindung zurückgeführt werden⁵⁾.

Unter der Einwirkung von Pyridin wird der Δ^α -Ester in den Δ^β -Ester umgelagert, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt. Durch sorgfältige Fraktionierung des mit siedendem Pyridin hergestellten Gleichgewichts-Gemisches gelingt es, in einer Ausbeute von etwa 40% des angewandten Δ^α -Esters eine anscheinend einheitliche, sehr scharf siedende Fraktion zu isolieren, die aber nicht, wie man annehmen möchte, reiner Δ^β -Ester ist, sondern eine zusammen destillierende Mischung der beiden Isomeren darstellt, worin die Δ^β -Form vorherrscht. Wird dieses Produkt mit Barythydrat verseift, so läßt sich eine bei 129° schmelzende Säure $C_6H_6O_6$ erhalten, die unzweifelhaft Δ^β -Propen- α , α , β -tricarbonsäure (II) ist, da sie a) beim Ozon-Abbau Formaldehyd liefert, b) über den Schmelzpunkt erhitzt, genau 1 Mol Kohlendioxid abspaltet und in Itaconsäure übergeht. Durch Rückveresterung dieser Säure auf dem Wege über das Silbersalz kann schließlich der Δ^β -Ester in reinem Zustande gewonnen werden.

In der untenstehenden Tabelle sind die Konstanten beider Ester, sowie ihrer Gemische angegeben. Aus dem Vergleich der Dichten und der Brechungs-exponenten berechnet sich die Zusammensetzung des Gleichgewichts-Gemisches zu rund $\frac{1}{3}$ Δ^α - und $\frac{2}{3}$ Δ^β -Ester; in der konstant siedenden Hauptfraktion dürfte der Gehalt an Δ^β um einige Prozente höher anzusetzen sein. Für ein künstlich bereitetes Gemisch von 34.3% Δ^α und 65.7% Δ^β wurde gefunden: $d_4^{20} = 1.0977$, $n_D^{20} = 1.4468$.

	Sdp. ₈	d_4^{20}	n_D^{20}
1) Δ^α -Ester	154.0—154.5°	1.0965	1.4514
2) Δ^β -Ester	148.0—148.5°	1.0984	1.4444
3) Gleichgewichts-Ester	151.0—152.5°	1.0977	1.4468
4) Hauptfraktion von 3	151.5°	1.0978	1.4464

MR Ber. 62.11, gef. Δ^α 63.43, Δ^β 62.19.

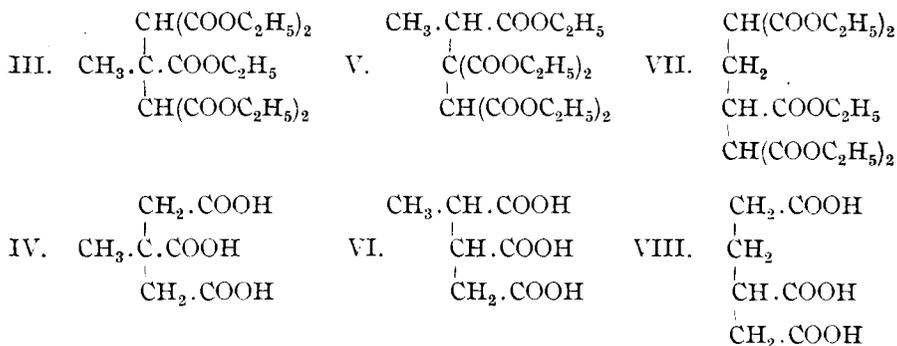
Es erschien wünschenswert, die abgeleiteten Konstitutionsformeln der beiden Propen-Ester durch weitere Unterschiede in ihrer Reaktionsweise zu bestätigen. Wir fanden zunächst, daß die saure Verseifung über den Aufbau keine Anhaltspunkte ergibt, da in beiden Fällen Itaconsäure gebildet wird; eine Differenz besteht nur darin, daß der Δ^α -Ester viel langsamer verseift wird. Ebenso wenig war es möglich, bei der Ozon-Aufspaltung der Ester typische Unterschiede nachzuweisen, trotzdem in Modell-Versuchen mit den analog gebauten Propen-dicarbonsäure-estern jedesmal ein charakteristisches Spaltstück gefaßt werden konnte. Citraconsäure-ester lieferte Brenztraubensäure-ester, aus Itaconsäure-ester wurde Oxalessig-ester erhalten. Im Falle der Propen-tricarbonsäure-ester konnten aber bei der Ozonisierung überhaupt keine definierten Spaltungsprodukte isoliert werden.

Schließlich fanden wir — wobei uns die Arbeit von E. Hope⁶⁾ zum Vorbild wurde —, daß die Addition von Natrium-Malonester eine ein-

⁵⁾ vergl. Anm. 1.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **101**, 892 [1912].

deutige Unterscheidung der isomeren Ester ermöglicht. Unter Beachtung der Michaelischen Regel war vorauszusehen, daß der Δ^α -Ester vornehmlich in der Richtung reagieren würde, die zur Bildung von β -Methyl-propan- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -pentacarbonsäure-ester (III) führte, aus dem durch Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung β -Methyl-tricarballysäure (IV) entstehen müßte. Eine entgegengesetzte Addition, die über V die stereoisomeren α -Methyl-tricarballysäuren VI ergeben würde, war jedoch nicht unwahrscheinlich; denn der Citraconsäure-ester reagiert ausschließlich in diesem Sinne. Im Falle des Δ^β -Esters war dagegen die Bildung von Butan- $\alpha, \alpha, \beta, \delta, \delta$ -pentacarbonsäure-ester (VII) allein zu erwarten, der in der angegebenen Reaktionsfolge Butan- α, β, δ -tricarbonsäure (VIII) liefern sollte.



Hope erkannte nun, daß bei dem Citraconsäure-ester der normale Verlauf der Malonester-Anlagerung nur unter Anwendung von alkohol-freiem Natrium-Malonester zu erreichen ist, sonst geht der Addition eine Umlagerung voraus, die nach Ingold, Shoppee und Thorpe⁷⁾ durch das in alkoholischer Lösung vorhandene Natriumäthylat verursacht wird. In unserem Falle hat sich gezeigt, daß selbst alkohol-freier Natrium-Malonester den Übergang von Δ^α in Δ^β so stark beschleunigt, daß es notwendig ist, die Addition nicht nur unter Ausschluß von Alkohol, sondern außerdem bei möglichst tiefer Temperatur vorzunehmen, um die Umlagerungs-Reaktion praktisch auszuschalten. Anscheinend wird durch Temperatur-Erniedrigung die Geschwindigkeit der desmotropen Umwandlung in viel stärkerem Maße als diejenige der Addition herabgesetzt. Unter Beachtung dieser Umstände war das Resultat das folgende: Bei 80° lieferten die beiden isomeren Ester als Endprodukt ausschließlich Butan- α, β, δ -tricarbonsäure (VIII). Dagegen war der Reaktionsverlauf bei -15° in beiden Fällen verschieden: Aus dem Ester vom Sdp.₈ 154.0—154.5° wurde durch eine langsam verlaufende Anlagerung der Pentacarbonsäure-ester III vom Sdp. 220—221° bei 8 mm erhalten, der von siedender Salzsäure auffallend schwer hydrolysiert wurde und dabei als einziges Produkt eine bei 164° schmelzende Säure ergab, die sich mit der synthetisch bereiteten β -Methyl-tricarballysäure (IV) identisch erwies. Das zweite Isomere vom Sdp.₈ 148.0—148.5° addierte sehr leicht und lieferte in dieser Reaktion den unter 7 mm Druck

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 1477.

bei 223—224⁰ siedenden Pentacarbonsäure-ester VII, der sich viel schneller verseifen ließ und dabei die leicht erkennbare Butan- α , β , δ -tricarbonsäure (VIII), Schmp. 121⁰, in einheitlicher Form bildete. Wurde schließlich der Gleichgewichts-Ester in derselben Weise kondensiert, so entstand nach der Hydrolyse, wie erwartet, ein Säure-Gemisch, in dem sowohl IV als VIII zugegen war. Durch diese Ergebnisse scheint uns die Konstitution der beiden Ester, wie auch die Einheitlichkeit der gewonnenen Präparate genügend bewiesen.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von J. Adamiczka.)

α -Brom-propan- α , α , β -tricarbonsäure-ester.

203 g Propan- α , α , β -tricarbonsäure-triäthylester (Sdp.₁₀ 146 bis 147⁰, $d_4^{20} = 1.0683$, $n_D^{20} = 1.4292$) wurden mit 200 ccm CCl₄ vermischt und unter Rühren mit 131 g trockenem Brom versetzt, wobei zuletzt 1 Stde. auf 60⁰ erwärmt wurde. Man destillierte dann sofort im Vakuum und erhielt nach 3-maliger Destillation 209 g (79% d. Th.) Brom-Ester vom Sdp.₇ 160—162⁰. Farbloses, dickflüssiges Öl von schwachem Geruch.

$d_4^{20} = 1.3217$, $n_D^{20} = 1.4612$; MR ber. 70.34, gef. 70.40.

0.2994, 0.2540 g Sbst.: 0.1653, 0.1402 g AgBr.

C₁₂H₁₈O₆Br. Ber. Br 23.57. Gef. Br 23.48, 23.44.

α -Brom-propan- α , α , β -tricarbonsäure-trimethylester, in gleicher Weise bereitet, siedet unter 8 mm Druck bei 147—150⁰ und stellt ein viscoses, schwach gelbliches Öl dar. Ausbeute 90% d. Th.

$d_4^{20} = 1.4788$, $n_D^{20} = 1.4740$, MR ber. 56.48, gef. 56.43.

0.3664, 0.3812 g Sbst.: 0.2318, 0.2410 g AgBr.

C₉H₁₃O₆Br. Ber. Br 26.93. Gef. Br 26.93, 26.92.

Die Entziehung von HBr wurde zuerst mit Pottasche und Soda versucht, jedoch entstand in diesen Fällen als Hauptprodukt der gesättigte Ester. Als geeignete Abspaltungsmittel erwiesen sich Pyridin und Chinolin. Diäthyl-anilin ergab kleinere Ausbeuten.

100 g Triäthylester wurden mit 150 g Pyridin 1½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Man versetzte mit 500 ccm Äther, schüttelte mit Wasser und verd. Salzsäure aus, trocknete über Na₂SO₄ und destillierte 2-mal. Bei 149—152.5⁰ unter 7 mm Druck gingen 58 g (76% d. Th.) über.

C₁₂H₁₈O₆. Ber. C 55.78, H 7.03. Gef. C 55.63, H 7.22.

Bei gleicher Behandlung ergab der bromierte Methylester mit 40% Ausbeute ein bei 137—141⁰/10 mm siedendes Öl:

C₉H₁₂O₆. Ber. C 50.00, H 5.53. Gef. C 49.83, H 5.88,

aus welchem durch Ausfrieren bei — 80⁰ eine geringe Menge fester Substanz abgesondert wurde, die mit dem Propan- α , α , β -tricarbonsäure-trimethylester⁸⁾ identisch war. Sdp.₈ 125—127.5⁰, Schmp. 47—48⁰, Krystalle aus Ligroin.

C₉H₁₄O₆. Ber. C 49.53, H 6.42. Gef. C 49.52, H 6.71.

⁸⁾ Dargestellt aus α -Brom-propionsäure-methylester und Na-Malonsäure-methylester.

Durch Barythydrat werden die so gewonnenen Präparate zur Δ^β -Säure verseift, ebenso wie das weiter unten beschriebene Umlagerungsprodukt des Δ^α -Esters.

Δ^γ -Propen- α , α , β -tricarbonsäure-triäthylester.

75 g wasserfreies ZnCl_2 und 150 g Essigsäure-anhydrid werden 2 Stdn. geschüttelt und die nach einigem Stehen klar gewordene Lösung abgegossen. Zu dieser Mischung gibt man 35 g Brenztraubensäure-äthylester, Sdp.₁₀ 45.5—46°, und 48 g Malonester (Kahlbaum puriss.) und erwärmt 1 Stde. auf kochendem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die dunkel gewordene Lösung mit 500 ccm Äther und 5-mal mit je 300 ccm Wasser durchgeschüttelt. Man trocknet über Na_2SO_4 , entfernt den Äther und destilliert 2-mal im Vakuum. Ausbeute 54.5 g = 70% d. Th.; Sdp.₈ 154.0—154.5°. Farbloses, schwach riechendes Öl⁹⁾.

$d_4^{20} = 1.0965$, $n_D^{20} = 1.4514$. MR ber. 62.11, gef. 63.43.

0.1696, 0.2058 g Sbst.: 0.3466, 0.4201 g CO_2 , 0.1072, 0.1304 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 55.78, H 7.03. Gef. C 55.73, 55.67, H 7.08, 7.09.

Verseifung des Δ^α -Esters.

1) Mit Salzsäure: 5 g Δ^α -Ester und 50 ccm Salzsäure 1:1 wurden zum Sieden erhitzt. Nach 9 Stdn. war die ölige Schicht verschwunden und die CO_2 -Entwicklung beendet. Man dampfte ein und kristallisierte den Rückstand (2.5 g) aus Wasser. Das Produkt (1.3 g) schmolz bei 162—164° und gab mit der Itaconsäure keine Depression. — 2) Mit Barytwasser: 10 g Δ^α -Ester wurden mit 30 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ in 300 ccm Wasser 5 Stdn. geschüttelt, das gebildete Bariumsalz (14 g) abfiltriert, mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und mit der genau nötigen Menge verd. H_2SO_4 zersetzt. Die abfiltrierte, von Ba- und SO_4 -Ionen freie Lösung wurde unter vermindertem Druck bei 35° abgedampft und zuletzt im Vakuum-Exsiccator eingedunstet. Nach mehrtägigem Stehen hinterblieb ein halbfester, äußerst hygroskopischer Sirup, der bei allen Krystallisations-Versuchen ölige Abscheidungen lieferte. Beim Erhitzen auf 120° entwickelte die Substanz Kohlendioxyd, im Rückstand konnte etwas Itaconsäure nachgewiesen werden.

Umlagerung des Δ^α -Esters unter dem Einfluß von Pyridin.

50 g Δ^α -Ester (Sdp.₈ 154—154.5°) werden mit 75 g Pyridin 2 Stdn. gekocht (Badtemperatur 125—130°). Schon nach wenigen Augenblicken färbt sich die Lösung gelb und wird schließlich braun. Man verdünnt mit 500 ccm Äther, befreit von Pyridin durch Waschen mit Wasser und verd. Salzsäure, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert aus dem Widmer-Kolben. Bei 8 mm geht zwischen 151° und 152.5° fast alles über; die Nebenfraktionen sind sehr gering. Ausbeute an Gleichgewichts-Ester 42.5 g, d. h. 85% d. Th. $d_4^{20} = 1.0977$, $n_D^{20} = 1.4468$. Bei nochmaliger Destillation wurden 17.8 g einer genau bei 151.5°/8 mm siedenden Fraktion (A) getrennt aufgefangen, der Rest (22.7 g) ging bis 152.5° vollständig über (B).

⁹⁾ Der Δ^α -Trimethylester, in analoger Weise dargestellt, siedet bei 141°/8 mm, $n_D^{20} = 1.4599$.

A) 0.1997, 0.1575 g Sbst.: 0.4066, 0.3204 g CO₂, 0.1246, 0.0991 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₆. Ber. C 55.78, H 7.03. Gef. C 55.53, 55.50, H 6.98, 7.04.

$d_4^{20} = 1.0978$, $n_D^{20} = 1.4464$. Fraktion B): $n_D^{20} = 1.4473$.

Längeres Erhitzen mit Pyridin (4—6 Stdn.) bringt keine Änderung in den Ausbeuten und den physikalischen Konstanten der Reaktionsprodukte, dagegen wird bei 20° selbst nach 3-tägigem Stehen der Gleichgewichts-Zustand nicht erreicht.

Δ^{β} -Propen- α , α , β -tricarbonsäure (II).

1) Verseifung des Gleichgewichts-Esters mit Salzsäure: 5 g Ester (Sdp.₈ 151—152.5°) waren nach 6-stdg. Kochen mit 50 ccm Salzsäure 1:1 vollständig verseift. Man dampfte ab und krystallisierte den Rückstand (2.4 g) aus Wasser um. Ausbeute 1.7 g. Schmp. 162.5—164°. Mischprobe mit Itaconsäure unverändert. — 2) Mit Barythydrat: 60 g Ester wurden in der bei dem Δ^{α} -Ester oben angegebenen Weise verseift und weiter verarbeitet. Das Rohprodukt erstarrte leicht. Ausbeute 22.9 g = 57% d. Th. Die Substanz schmilzt bei 103—106° unter Gasentwicklung. Zur Reinigung wird mit der 2-fachen Menge 20-proz. Salzsäure 1—2 Stdn. bei 45° digeriert (höhere Temperatur bewirkt Zersetzung), abfiltriert und bei —15° einige Stunden belassen, wobei die reine Δ^{β} -Säure in kleinen Nadelchen ausfällt. Man filtriert, wäscht mit kalter konz. Salzsäure und preßt zwischen Tonplatten ab. Die exsiccator-trockne Substanz ist chlor-frei, schmilzt bei 129° unter Gasentwicklung, erstarrt bald darauf und schmilzt wieder bei 160°. Ausbeute 10.2 g. Aus der Mutterlauge konnte nach dem Verkochen und Abdampfen Itaconsäure isoliert werden.

0.1576, 0.1600 g Sbst.: 0.2388, 0.2426 g CO₂, 0.0514, 0.0532 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 26.3 ccm n_{10}° -NaOH.

C₆H₆O₆ (dreibas.) Ber. C 41.37, H 3.48, Äquiv.-Gew. 58.0.
Gef. „ 41.32, 41.35, „ 3.64, 3.70, „ 58.2.

1.0000 g Säure, durch Erhitzen auf 165° zersetzt, lieferte 0.2524 g CO₂ (ber. für 1 Mol CO₂ 0.2529 g). Im Rückstand befand sich Itaconsäure (0.7 g, Mischprobe) und etwas Citraconsäure-anhydrid (ölige Tröpfchen, mit Dimethyl-anilin rote Färbung).

Δ^{β} -Propen- α , α , β -tricarbonsäure-triäthylester: 16.2 g reine Δ^{β} -Säure wurde in üblicher Weise in das Silbersalz verwandelt. Ausbeute 45.8 g. Feines, weißes Pulver, färbt sich am Lichte dunkel.

C₆H₃O₆Ag₃. Ber. Ag 65.43. Gef. Ag 65.20.

45 g Silbersalz wurden mit 83 g Äthyljodid auf dem Wasserbade umgesetzt und das Reaktionsprodukt 2-mal im Vakuum destilliert. Der Δ^{β} -Ester stellt ein farbloses, schwach riechendes Öl dar, welches unter 8 mm Druck bei 148.0—148.5° siedet. Ausbeute an reinem Ester 15 g (63% d. Th.).

$d_4^{20} = 1.0984$, $n_D^{20} = 1.4444$. MR ber. 62.11, gef. 62.19.

0.2130 g Sbst.: 0.4352 g CO₂, 0.1336 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₆. Ber. C 55.78, H 7.03. Gef. C 55.72, H 7.02.

Ozon-Spaltungen.

Das angewandte Ozon war etwa 8-proz., die Durchleitungs-Geschwindigkeit betrug 4—5 l pro Stunde. Als Lösungsmittel diente Essigester, welcher nach der unter Eis-Kühlung erfolgten Ozonisierung durch Einblasen von Luft entfernt wurde. Sämtliche Ozonide waren ölige, scharf riechende

Flüssigkeiten; sie wurden durch 12-stdg. Stehen mit Wasser unter gelegentlichem Schütteln zersetzt, in einigen Fällen (1, 2, 5) erwärmte man zuletzt auf 50°. Die weitere Verarbeitung war der Beschaffenheit der Reaktionsprodukte angepaßt, der Nachweis der Spaltstücke erfolgte mit Phenylhydrazin und *p*-Nitrophenylhydrazin.

1) 2.0 g Citraconsäure (Schmp. 88—90°) wurden 5 Stdn. mit Ozon behandelt. Die durch Zersetzung des Ozonids entstandene klare Lösung (100 ccm) wurde im Vakuum überdestilliert. Das Destillat lieferte 0.6 g Brenztraubensäure-Phenylhydrazon: weiße Nadeln, Schmp. 175—176°, desgl. im Gemisch mit dem Vergleichs-Präparat.

2) Genau in derselben Weise verarbeitet, ergaben 2.0 g Itaconsäure (Schmp. 163—165°) 0.27 g gelbes Formaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon, welches allein und im Gemisch mit dem synthetisch bereiteten Hydrazon bei 180—181° (korr.) schmolz.

3) 1.0 g Δ^{β} -Propen- α , α , β -tricarbonsäure (Schmp. 129°) wurde 2 Stdn. ozonisiert. Nach der Zersetzung mit Wasser destillierte man im Vakuum. Der Destillations-Rückstand erstarrte zu den charakteristischen Krystallen der Oxalsäure (0.4 g), die durch den Schmelzpunkt und das Calciumsalz identifiziert wurde. Im Destillat konnte Formaldehyd in Gestalt seines *p*-Nitrophenylhydrazons gefaßt werden. Ausbeute 0.65 g (70% d. Th.); Schmp. und Misch-Schmp. 180—181°.

4) 4.0 g Citraconsäure-äthylester (Sdp., 102°) wurden in 50 ccm Essigester 3 Stdn. mit Ozon behandelt. Die Spaltung mit Wasser ergab ein Öl; man ätherte aus, wusch mit NaHCO₃ und dampfte den Äther ab; Der Rückstand lieferte auf Zusatz von Phenylhydrazin in Alkohol 0.3 g Brenztraubensäure-äthylester-Phenylhydrazon vom Schmp. 116—117° (Mischprobe unverändert). Die wäßrigen Mutterlaugen wurden vereinigt und mit essigsäurem *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt. Es entstand ein orange-gelber Niederschlag (2.2 g), der bei 175—187° schmolz und durch Krystallisation aus 50-proz. Alkohol 0.7 g Brenztraubensäure-äthylester-*p*-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 185—187°, Mischprobe ebenso) lieferte; daneben wurden 0.8 g einer unbekanntes, unscharf bei 194—199° schmelzenden Substanz isoliert (C 53.12, H 5.67, N 17.10).

5) 4.0 g Itaconsäure-äthylester (Sdp., 99°) ergaben nach der Behandlung mit Ozon (4 Stdn.) und Zersetzung mit Wasser (12 Stdn. bei 20°, nachher 5 Stdn. bei 60°) eine klare Lösung. Auf Zusatz von essigsäurem *p*-Nitrophenylhydrazin fielen 3.5 g eines gelben Körpers aus, der nach dem Umlösen aus Alkohol feine, gelbe Nadeln des Oxalessigester-*p*-Nitrophenylhydrazons lieferte. Ausbeute 2.2 g. Schmp. 148.5° (korr.).

0.1936 g Sbst.: 0.3696 g CO₂, 0.0938 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 21.00 ccm N (20°, 740 mm).

C₁₄H₁₇O₆N₃. Ber. C 52.01, H 5.30, N 13.00. Gef. C 52.06, H 5.42, N 13.03.

Die noch unbekanntes Verbindung wurde aus ihren Komponenten hergestellt (Schmp. 148.5°; gef. N 13.00) und durch Vergleich mit dem oben beschriebenen Produkt identisch befunden.

6) Die beiden Propen-ester, Δ^{α} und Δ^{β} , wurden wiederholt ozonisiert, ohne daß es gelang, die Spaltstücke in freier Form oder in Gestalt ihrer charakteristischen Hydrazone nachzuweisen. Die öligen Reaktionsprodukte verpufften beim Versuch einer Destillation, trotzdem zur Spaltung

der Ozonide mehrere Stunden mit Wasser in kochendem Wasserbade erhitzt wurde.

Addition von Natrium-Malonester.

Allgemeine Arbeitsweise: Unter Xylol zerstäubtes Natrium wurde in der 25-fachen Gewichtsmenge Äther resp. Benzol suspendiert, etwas mehr als berechnet Malonester hinzugegeben, bis zum Verschwinden des Metalls erhitzt und darauf mit dem betreffenden Ester umgesetzt. Sobald der Niederschlag von Na-Malonester verschwunden war, versetzte man mit Wasser, schüttelte mit verd. Natronlauge und Wasser durch (um den evtl. gebildeten, durch FeCl_3 -Reaktion erkennbaren Cyclopentanon-ester vollständig zu entfernen) und destillierte nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum. Die Verseifung erfolgte durch Kochen mit der 10-fachen Menge Salzsäure 1:1 bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung; zur Kontrolle diente eine Vorlage mit Barytwasser. Schließlich wurde abgedampft und der Rückstand einer Prüfung unterzogen.

1) Δ^{α} -Ester, in Benzol, bei 80° : Die Addition dauerte $1\frac{1}{2}$ Stdn. Ausbeute an 2-mal destilliertem Anlagerungsprodukt 49% d. Th.; Sdp.₁₀ 229 bis 229.5° . Der Butan- $\alpha, \alpha, \beta, \delta, \delta$ -pentacarbonsäure-pentaäthylester (VII) stellt ein dickflüssiges, geruchloses Öl dar.

0.1838 g Sbst.: 0.3660 g CO_2 , 0.1194 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$. Ber. C 54.51, H 7.23. Gef. C 54.31, H 7.27.

$d_4^{20} = 1.1285$, $n_D^{20} = 1.4451$, MR ber. 98.21, gef. 98.60.

Die Verseifung mit Salzsäure war nach 6 Stdn. vollständig; dabei erhielt man aus 11 g Ester 4.9 g (98%) einer bei 98 – 110° schmelzenden Säure, die bei 1-maligem Umlösen aus 20-proz. Salzsäure 3.2 g reine Butan- α, β, δ -tricarbonsäure (VIII) lieferte. Krystallisiert aus Salzsäure in glänzenden Tafeln, die bei 120 – 121° (korr.) schmelzen.

2) Δ^{α} -Ester, in Äther, bei 0° : Die Addition dauerte 24 Stdn. Bei nachfolgender Destillation unter 10 mm Druck wurden 2 Fraktionen gesammelt: A) Sdp. 224 – 226.5° , Ausbeute 43%, $n_D^{20} = 1.4467$, B) Sdp. 226.5 – 227° , Ausbeute 27%, $n_D^{20} = 1.4462$. Fraktion A) (8 g) war nach 20 Stdn. verseift und lieferte 3.4 g (94%) rohe Säure, die in 15 ccm 20-proz. Salzsäure heiß gelöst wurde. Beim Abkühlen schieden sich 0.5 g prismatische Krystalle aus, die mit der nach Hope¹⁰⁾ dargestellten β -Methyl-tricarballysäure identisch waren. Schmp. und Misch-Schmp. 164 – 165° (korr.) (bei schnellem Erhitzen, sonst findet man um einige Grade tiefere Werte). Aus der Mutterlauge wurden nach dem Einengen und weiterem Umlösen 0.3 g Butan-tricarbonsäure (VIII), Schmp. 120 – 122° , gewonnen. Somit war in diesem Falle bei der Anlagerung von Na-Malonester ein Gemisch von III und VII entstanden.

3) Δ^{α} -Ester, in Äther, bei -15° : Die Addition dauerte 30 Stdn. Nach 2-maliger Destillation wurde mit 45% Ausbeute ein dickes, geruchloses Öl isoliert, welches unter 8 mm Druck bei 220 – 221° siedete und als β -Methylpropan- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -pentacarbonsäure-pentaäthylester (III) anzusehen ist.

0.1590 g Sbst.: 0.3175 g CO_2 , 0.1038 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$. Ber. C 54.51, H 7.23. Gef. C 54.48, H 7.30.

$d_4^{20} = 1.1385$, $n_D^{20} = 1.4488$, MR ber. 98.21, gef. 98.44.

¹⁰⁾ E. Hope, l. c.

Für die Konstitution des Esters ist der Verlauf der Verseifung bezeichnend: 13.2 g waren erst nach 34-stdg. Kochen mit Salzsäure 1:1 vollständig verseift und lieferten dabei 5.0 g (83%) β -Methyl-tricarballylsäure (IV), Schmp. 164—165°.

4) Δ^{β} -Ester, in Äther, bei -15° : Die Addition dauerte $1\frac{1}{2}$ Stdn.; Ausbeute an Kondensationsprodukt 61% d. Th.; Sdp.₇ 223—224°, $n_D^{20} = 1.4450$. 4.4 g erforderten 5 Stdn. zur völligen Verseifung; nach dem Abdampfen erhielt man 1.45 g (75%) Säure, die nach 1-maligem Umkrystallisieren (0.8 g) den richtigen Schmelzpunkt der Butan- α, β, δ -tricarbonsäure (119.5—121°) zeigte. Das Anlagerungsprodukt war also der Butan-pentacarbonsäure-ester VII.

5) Gleichgewichts-Ester, in Äther, bei -15° : Die Addition dauerte 5 Stdn. Das Kondensationsprodukt zeigte nach 2-maliger Destillation den Sdp. 225—228°/8 mm. Ausbeute 55% d. Th. $n_D^{20} = 1.4464$. 8.5 g ergaben nach der 22 Stdn. dauernden Verseifung 3.5 g (100%) Rohprodukt vom Schmp. 96—145°. Durch Umlösen aus 20-proz. Salzsäure wurden erhalten: I) 2.2 g Mischfraktion vom Schmp. 117—141°, II) 0.5 g Butan- α, β, δ -tricarbonsäure (VIII), Schmp. 120—122°. Ein Gemisch von gleichen Teilen IV und VIII zeigte den Schmp. 116—140°.

6) Gleichgewichts-Ester, in Benzol, bei 80° : Der Reaktions-Verlauf war genau derselbe wie unter 1); als Endprodukt wurde ausschließlich Butan- α, β, δ -tricarbonsäure (VIII) isoliert.

Die Untersuchung wurde mit Unterstützung des Fundusz Kultury Narodowej ausgeführt, dem für die Bereitstellung der Mittel verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

76. R. S. Hilpert und R. Wagner: Über das scheinbare Lignin und die Gerüstsubstanz der Pflanzenblätter.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 15. Januar 1935.)

Die Blätter sind bisher verhältnismäßig wenig untersucht worden, obgleich sie der Teil sind, durch welchen die Pflanze im wesentlichen ihre Substanz aufbaut. Nach den botanischen Untersuchungs-Methoden enthalten sie hauptsächlich Cellulose neben wenig Lignin, das sich in den Fibro-vascular-Strängen befindet. Tropsch¹⁾ und Lieske²⁾ haben dann durch „Total-hydrolyse“ mittels Salzsäure bzw. Schwefelsäure Lignine abgeschieden, deren Mengen (zwischen 40—50%) überraschend hoch erscheinen, wenn man nämlich nach dem ursprünglichen Sinn das Wort „Lignin“ als den die Verholzung bedingenden Bestandteil der Pflanzen betrachtet. Nach den Erfahrungen, die wir bei der Verharzung der Zucker durch Säuren gemacht haben, war hier durchaus die Möglichkeit gegeben, daß die großen Mengen der bei der Lignin-Bestimmung abgeschiedenen Körper wenigstens zum Teil auf analoge Reaktionen zurückzuführen waren. Im Zusammen-

¹⁾ Abhandl. Kenntn. Kohle 1921, 289.

²⁾ Brennstoff-Chem. 12, 205 [1931].