

Erkalten aus Xylol umkrystallisiert; trotz Fraktionierung konnte kein einheitlich schmelzendes Produkt isoliert werden. Das zwischen 242° und 280° flüssig werdende Produkt ist nach dem Analysebefund ein Gemisch isomerer Dichlor-perylene.

$C_{10}H_{10}Cl_2$ . Ber. C 74.77, H 3.13. Gef. C 73.92, H 2.96.

#### 1.2.3.4-Tetrachlor-tetrahydro-naphthalin.

20 g Naphthalin werden in 20 ccm Benzol gelöst und 86 g Sulfurylchlorid zugegeben (8 verfügbare Chloratome). Man beläßt 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade unter Feuchtigkeitsabschluß und Rückfluß. Der Verlauf der Reaktion ist im Anfang sehr stürmisch. Beim Erkalten krystallisiert das 1.2.3.4-Tetrachlor-tetrahydro-naphthalin in großen Rhomboidern aus, die abgesaugt und mit Ligroin gewaschen werden. Ausbeute: 6.4 g (etwa 15% d. Th.).

Da wir über kein Vergleichspräparat verfügten, haben wir von der aus Toluol umkrystallisierten Substanz eine Chlor-Bestimmung ausführen lassen. Schmp.: 187° (unt. Zers.).

$C_{10}H_6Cl_4$ . Ber. Cl 52.55. Gef. Cl 52.73.

Wir haben diesen Versuch mit einer etwas kleineren Menge an Sulfurylchlorid (6 verfügbare Chloratome, bezogen auf die Menge Naphthalin) wiederholt und die abziehenden Gase auf ihre Zusammensetzung untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Gase in 10-proz. Lauge aufgefangen, der Gehalt an Schwefeldioxyd jodometrisch, der an Chlor mit Hilfe von Silbernitrat bestimmt. Aus den vorgefundenen Mengen an diesen Bestandteilen haben wir die im theoretischen Teil ausgesprochenen Schlüsse bezüglich des heterogenen Reaktionsverlaufes gezogen.

Die Mikro-elementaranalysen wurden im Laboratorium von Hrn. Prof. Zinke durch Hrn. Dr. K. Scholtis ausgeführt.

### 236. R. Malachowski, Ethel Bilbel und M. Biliński-Tarasowicz: Über den Mechanismus der Kondensation von Benzylmalonester mit Fumarsäure-ester. Beitrag zur Kenntnis der Michaelischen Reaktion.

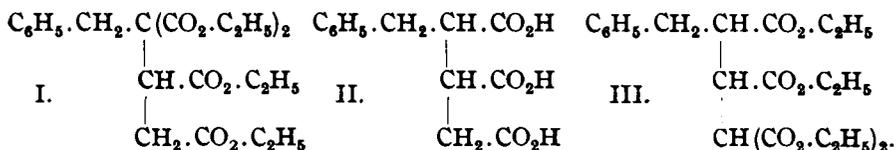
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów.]

(Eingegangen am 22. April 1936.)

Nach den Ergebnissen einer Untersuchung von Duff und Ingold<sup>1)</sup> sollten 2 isomere Tetracarbonsäure-ester entstehen, je nachdem ob Natriumbenzylmalonester mit Brombernsteinsäure-ester, oder mit Fumarsäure-ester kondensiert wird, trotzdem eigentlich zu erwarten wäre, daß sich bei den beiden Kondensationen ein und derselbe Ester der Formel I bildete. Durch Verseifung und Decarboxylierung dieser Tetracarbonsäure-ester wurden 2 verschiedene Tricarbonensäuren erhalten, und zwar lieferte das Kondensationsprodukt mit Brombernsteinsäure-ester eine Säure vom Schmp.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1924, 87.

187—190°, das mit Fumarsäure-ester gewonnene eine solche vom Schmp. 168°. Die Verf. sehen sowohl Tetracarbonsäure-ester, als auch Tricarbonsäuren, als paarweise stereoisomere Verbindungen von der Formel I, bzw. II an, obwohl diese Auffassung für das erste Paar sicher nicht zutreffen kann, da die Verbindung I nur in einer inaktiven Form auftreten dürfte.



In der nachfolgenden Zeit sind diese Vorgänge von Rydon<sup>2)</sup> eingehend nachgeprüft worden, wobei sich im wesentlichen eine Bestätigung der von Duff und Ingold ermittelten Tatsachen ergab. Rydon erhielt ebenfalls zwei verschiedene Tetracarbonsäure-ester und daraus durch Verseifung und Decarboxylierung zwei Tricarbonsäuren vom Schmp. 190—191°, bzw. 175°, die mit den von Duff und Ingold beschriebenen Verbindungen offenbar identisch waren. Außerdem konnte Rydon nachweisen, daß die beiden Tricarbonsäuren wirklich stereoisomer sind, indem es ihm gelang, die aus Brom-bernsteinsäure-ester erhaltene, höher schmelzende Säure in die niedriger schmelzende umzulagern. Ein Zwischenprodukt dieser Umwandlung bildet die Anhydrosäure vom Schmp. 114°, die von beiden Tricarbonsäuren aus dargestellt werden kann, jedoch bei Hydrolyse ausschließlich die niedriger schmelzende Form liefert, konfiguratив also zu dieser letzteren gehört.

Was die Struktur der untersuchten Verbindungen anbetrifft, so ist die Formel I für den aus Brom-bernsteinsäure-ester entstehenden Tetracarbonsäure-ester auf Grund seiner Bildungsweise sichergestellt, und daraus folgt für die beiden stereoisomeren Tricarbonsäuren die Formel II einer  $\alpha$ -Benzyltricarballylsäure, die gemäß ihrer Struktur in zwei racemischen Formen aufzutreten vermag. Es bleibt also die Konstitution des aus Fumarsäure-ester sich bildenden Tetracarbonsäure-esters den Tatsachen entsprechend zu deuten. Rydon weist diesem Ester die Formel III eines Struktur-Isomeren von I zu und führt seine Entstehung auf eine besondere Art der Michaelischen Addition zurück, nach einer Auffassung, die zuerst von Thorpe formuliert und dann besonders von Michael und Ross<sup>3)</sup> unterstützt worden ist. Im Sinne dieser Vorstellungen soll im vorliegenden Fall die Addition von Benzylmalonester an Fumarsäure-ester nicht in gewöhnlicher Weise, sondern unter Abtrennung des Benzyl-Restes stattfinden, wodurch allerdings die Bildung von III verständlich wird.

In einer späteren Mitteilung von Ingold und Rydon<sup>4)</sup> wird jedoch zugegeben, daß die Bildung von III ebensogut auf der Grundlage der von Holde und Lapworth<sup>5)</sup> entwickelten Auffassungen formuliert werden kann. Es wäre dann anzunehmen, daß der infolge normaler Addition ent-

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1935, 420.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4600 [1930].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1935, 857.

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London 1931, 2368.

stehende Ester I auf dem Wege einer intermediären Dieckmannschen Cyclisation in die isomere Verbindung III übergeht.

Die bisherigen Untersuchungen ergaben somit keine eindeutige Lösung der Frage, wie man sich den Verlauf der Addition von Benzyl-malonester an Fumarsäure-ester vorzustellen hat. Wir haben deshalb das Studium dieses Problems wieder aufgenommen und sind dabei gleich im Anfang auf Erscheinungen gestoßen, die zu den Beobachtungen unserer Vorgänger in scharfem Widerspruch standen.

Wir konnten nämlich die Angabe, daß bei den Kondensationen mit Brom-bernsteinsäure-ester und Fumarsäure-ester 2 verschiedene Tetracarbonsäure-ester entstehen, nicht bestätigen. Vielmehr erhielten wir in mehrmals wiederholten Versuchen, die sowohl genau nach den Vorschriften von Duff und Ingold, als auch in zweckmäßig abgeänderter Weise ausgeführt wurden, stets dasselbe Produkt, das je nach Herkunft nur unbedeutende Schwankungen im Siedepunkt und sonstigen Eigenschaften aufwies. Eine endgültige Bestätigung der Identität erbrachte eine Versuchsreihe, in der Tetracarbonsäure-ester, nach der einen oder anderen Methode dargestellt, vergleichsweise unter gleichen Reaktionsbedingungen verseift wurden. Man isolierte dabei in allen Fällen genau dasselbe Verseifungsprodukt, das zuerst den Eindruck einer homogenen Verbindung machte, indessen bei näherer Untersuchung als ein Gemisch stereoisomerer Tricarbonsäuren II erkannt wurde.

Wir machten dabei die Beobachtung, daß die Zusammensetzung des bei Verseifung und Decarboxylierung entstehenden Säure-Gemisches unter Umständen von der Verseifungsdauer abhängen kann. Insbesondere geschieht das, wenn man, wie die englischen Autoren es getan haben, zur Hydrolyse eine Mischung von Ameisensäure und Schwefelsäure anwendet. Eine solche Mischung bewirkt nämlich eine teilweise Umlagerung der niedriger schmelzenden Säure in die hochschmelzende. Wenn also nur die gerade notwendige Zeit verseift wird, so entsteht ein Produkt, das hauptsächlich die niedriger schmelzende Säure enthält und schwer zu trennen ist; doch gelingt es durch vorsichtige fraktionierte Krystallisation eine kleine Spitzen-Fraktion der hochschmelzenden Säure abzusondern. Die Trennung wird leichter und die Ausbeute an der letzteren Säure größer, wenn man die Dauer der Hydrolyse absichtlich verlängert. Die umlagernde Wirkung der Ameisensäure-Schwefelsäure-Mischung konnten wir in Versuchen mit reinen Tricarbonsäuren bestätigen, bei der Salzsäure und Essigsäure dagegen wurde sie nicht beobachtet.

Wir fanden weiter, daß zur Trennung und Reindarstellung der stereoisomeren Tricarbonsäuren die Anhydrid-Bildung ein weiteres Mittel gibt. Diesbezügliche, eingangs zitierte Angaben von Rydon möchten wir dahin ergänzen, daß nach unseren Beobachtungen aus beiden Säuren, bzw. ihren Gemischen beim Erhitzen nicht allein die Verbindung vom Schmp. 114<sup>o</sup> gebildet wird, sondern es entsteht in dieser Reaktion ein Gleichgewichtsgemisch von 2 stereoisomeren Anhydrosäuren. Durch Umkrystallisieren aus Benzol isoliert man zunächst die schon bekannte Anhydrosäure, die in reinem Zustand erst bei 120<sup>o</sup> schmilzt und bei der Hydrolyse die Tricarbonsäure vom Schmp. 177<sup>o</sup> liefert. Die andere Anhydrosäure verbleibt im öligen Rückstand und kann auf diesem Wege nicht rein gefaßt werden. Verseift man aber dieses ölige Produkt direkt, so bekommt man nach 1-maligem Umkrystallisieren die hochschmelzende  $\alpha$ -Benzyl-tricarballsäure vom Schmp.

1980<sup>6)</sup>. Nach diesem Verfahren lassen sich aus den Gemischen der stereoisomeren Säuren bis zu 60% niedriger schmelzende und 10% höher schmelzende Säure in einheitlicher Form darstellen; zugleich ist damit die prinzipielle Möglichkeit einer gegenseitigen Umlagerung beider Säuren gegeben.

Schließlich konnten wir durch Behandeln der hochschmelzenden Säure mit Essigsäure-anhydrid die ihr zugehörige Anhydrosäure als eine krystallinische Substanz erhalten, die bei 130° konstant schmolz und mit der isomeren Verbindung eine starke Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigte; durch Hydrolyse lieferte sie die hochschmelzende Säure zurück.

Die Struktur der beiden Anhydrosäuren bleibt zunächst unentschieden, doch spricht für die Annahme eines 5-gliedrigen Anhydrid-Ringes die Analogie mit der Tricarballoyl-anhydrosäure, bei der ein solcher Ringschluß nachgewiesen wurde<sup>7)</sup>. Die von Rydon aufgestellte Konstitutionsformel ist weniger wahrscheinlich.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß die Bildungs- und Isomerieverhältnisse bei den  $\alpha$ -Benzyl-tricarballoylsäuren durchaus normal sind und zu ihrer Erklärung keiner besonderen Hypothesen bedürfen. Es entfällt jedenfalls die Möglichkeit, den Verlauf der Michaelischen Addition von Benzyl-malonester an Fumarsäure-ester durch die Annahme eines unwahrscheinlichen und bis jetzt in keinem Fall einwandfrei nachgewiesenen Reaktionsmechanismus zu deuten, wonach die Spaltung des Addenden am Alkyl erfolgen sollte. Damit werden aber auch die Schlüsse von Rydon über die Konfiguration der stereoisomeren Tricarbonensäuren hinfällig.

Worin die auffallende Divergenz unserer Ergebnisse mit denen der englischen Autoren ihren Grund haben mag, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Die angebliche Verschiedenheit der beiden Tetracarbonsäure-ester wird auf der Differenz ihrer Siedepunkte sowie verschiedenem chemischen Verhalten begründet. Nun könnte man sich denken, daß die beobachtete Siedepunkts-Differenz durch die Störungen bei den Druckmessungen gewissermaßen vorgetäuscht wurde; liegen doch die einschlägigen Angaben der beiden englischen Arbeiten weit auseinander. Auch sind die bei den Methylierungs-Reaktionen beobachteten Unterschiede nicht größer, als man sie bei Präparaten derselben Substanz von verschiedenem Reinheitsgrad finden könnte. Was schließlich die Unterschiede im Verlauf der Hydrolyse betrifft, so sind diese vielleicht auf die verschiedenen Reaktionsbedingungen zurückzuführen, indem sowohl das relative Bildungsverhältnis als auch die Geschwindigkeit der nachfolgenden Umlagerung durch mehrere Faktoren, z. B. Konzentration, Beimengungen usw., in jedem Falle ungleich beeinflusst werden konnte. Auf die Bedeutung der Verseifungsdauer haben wir bereits oben hingewiesen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Kondensation von Natrium-benzyl-malonester mit Brom-bernsteinsäure-ester.

1) Bei molarem Verhältnis der Reagenzien: 1.4 g Na wurden mit 30 ccm Alkohol und 15.2 g Benzyl-malonester Sdp.<sub>10</sub> 161—162° in üblicher

<sup>6)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert; sie wurden im Rothschen Apparat aus vorgewärmtem Bad bestimmt, wobei 4—6° pro Min. erhitzt wurde. Bei schnellerem Erhitzen (15—20° pro Min.) schmelzen die Tricarbonensäuren um 4—8° höher.

<sup>7)</sup> R. Malachowski, Bull. Acad. Polon. Sciences 1929, 265.

Weise umgesetzt, darauf 15.4 g Brom-bernsteinsäure-ester Sdp.<sub>10</sub> 121—122° zugegeben und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 1.5 Stdn. wurde die neutral reagierende Lösung in 250 ccm mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuertes Wasser eingegossen, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit 10-proz. NaHCO<sub>3</sub> gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und abgedampft. Nach 2-maliger Destillation erhielt man 14.2 g (55.6% d. Th.) Tetracarbonsäure-ester I vom Sdp.<sub>1.5</sub> 206—208°. Nebenfraktionen waren sehr unbedeutend. Dickflüssiges, grünlich-gelbes Öl von brenzlichem Geruch.

$n_D^{20}$ : 1.4862,  $d_4^{20}$ : 1.1338. MR ber. 106.81, gef. 107.04.

0.1736 g Sbst.: 0.3967 g CO<sub>2</sub>, 0.1152 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 62.52, H 7.16. Gef. C 62.30, H 7.42.

2) Nach der Vorschrift von Duff und Ingold. 1.4 g Na, 15.2 g Benzyl-malonester und 12.0 g Brom-bernsteinsäure-ester wurden wie oben angegeben kondensiert und weiter aufgearbeitet. Es wird ein Überschuß von 30% an Natrium-benzyl-malonester angewandt, demgemäß bleibt die Reaktion nach erfolgter Kondensation stark alkalisch, während nach dem Wortlaut der Vorschrift neutrale Reaktion eintreten soll. Erhalten 9.4 g (46.7% d. Th.) dickflüssiges Öl vom Sdp.<sub>2.5</sub> 209—212°. In einem anderen Versuch wurde der Ester bei 12 mm destilliert und eine Fraktion 239—241° in 40-proz. Ausbeute erhalten. Die Analyse ergab: C 62.40, 62.63, H 7.33, 7.22.

Nach Duff und Ingold ist der Sdp.<sub>0.6</sub> 184—186°, nach Rydon Sdp.<sub>2.5</sub> 203—209°.

#### Kondensation von Natrium-benzyl-malonester mit Fumarsäure-ester.

2.9 g (1 At.) Na wurden in 60 ccm Alkohol gelöst und der Reihe nach 32.0 g (1 Mol.) Benzyl-malonester, Sdp.<sub>10</sub> 161—162°, und 25.2 g (1.15 Mol.) Fumarsäure-ester, Sdp.<sub>9</sub> 94—97°, zugegeben. Die weinrote Lösung wurde 15 Min. zum beginnenden Sieden erhitzt und dann 6 Tage bei 15—20° stehen gelassen. Nachher wurde in 400 ccm angesäuertes Wasser gegossen und weiter wie oben aufgearbeitet. Nach 2-maliger Destillation bei 1.5 mm wurden folgende Fraktionen erhalten: Fraktion I: Sdp. 198—204° (1.9 g), Fraktion II: Sdp. 204—208° (14.3 g), Fraktion III: Sdp. 208—210° (8.1 g). Die Fraktionen II und III wurden vereinigt und nochmals destilliert. Im Vorlauf gingen 4.4 g bei 202—208° über; als Hauptfraktion erhielt man 12.8 g (23.5% d. Th.) eines dickflüssigen Öles, das in Farbe und Geruch dem aus Brom-bernsteinsäure-ester gewonnenen Produkt vollkommen gleich. Sdp.<sub>1.5</sub> 208—210°.

$n_D^{20}$ : 1.4851,  $d_4^{20}$ : 1.1283. MR ber. 106.81, gef. 107.24.

0.2099 g Sbst.: 0.4820 g CO<sub>2</sub>, 0.1350 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 62.52, H 7.16. Gef. C 62.60, H 7.19.

Bei Anwendung streng molarer Mengen der Reagenzien und sonst gleicher Arbeitsweise wurde derselbe Ester in 31-proz. Ausbeute erhalten. Sdp.<sub>10</sub> 232—234° (Gef. C 62.81, 62.60; H 7.15, 7.20).

Nach Duff und Ingold ist der Sdp.<sub>0.09</sub> 204—208°, nach Rydon Sdp.<sub>1.5</sub> 215—220°. Die Siedepunktangabe für Fumarsäure-ester beruht wohl auf einem Druckfehler.

## Hydrolytische Spaltung der Kondensationsprodukte.

Als Verseifungsmittel kamen a) 20-proz. Salzsäure, b) eine Mischung von Ameisensäure und Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2O$ , 3 Vol.  $H_2SO_4$ , 9 Vol.  $HCOOH$ ) zur Anwendung, und zwar in 10-facher Menge des zu verseifenden Esters. Da das letztgenannte Verseifungsmittel umlagernd wirkt, so wurde bei dessen Anwendung auf doppelte Weise verfahren. In einer Versuchsreihe erhitzte man nur solange (etwa 4 Stdn.) zum Sieden, als die  $CO_2$ -Abspaltung durch vorgelegtes Barytwasser noch erkenntlich war, in der anderen wurde die Verseifungsdauer bedeutend verlängert. Bei der Hydrolyse mit Salzsäure war zur vollständigen Decarboxylierung immer 1- bis 2-tägig. Kochen notwendig. Nach beendeter Verseifung wurde kalt abgesaugt und das Rohprodukt einmal aus 20-proz. Salzsäure umgelöst.

In der angegebenen Weise wurden Tetracarbonsäure-ester verschiedener Herkunft hydrolysiert und die unter gleichen Reaktionsbedingungen isolierten Tricarbonsäuren miteinander verglichen. Über die Schmelzpunkte und Ausbeuten gibt die untenstehende Tabelle Auskunft, wobei mit B und F entsprechend die aus Brom-bernsteinsäure-ester bzw. aus Fumarsäure-ester dargestellten Tetracarbonsäure-ester bezeichnet sind. Bezüglich der Schmelzpunkte sei nochmals auf die Anm. <sup>6)</sup> verwiesen. Die im Versuch 1 erhaltene Tricarbonsäure wurde analysiert:

$C_{13}H_{14}O_6$  (II). Ber. C 58.62, H 5.30, Äquiv.-Gew. 88.7.  
Gef. „ 58.37, „ 5.40, „ „ 88.6.

Nr.	Ester	Verseifungsmittel	Reaktionsdauer	Verseifungsprodukt	
				Schmp.	Ausbeute %
1	B	20-proz. HCl	38 Stdn.	170—171°	70
2	F	20 „ „	34 „	170—171°	60
3	B	$HCOOH + H_2SO_4$	4 „	172—173°	79
4	F	„ „	4 „	172.5—173.5°	88
5	B	„ „	37 „	174—175.5°	92
6	F	„ „	37 „	173.5—175°	92

Die angeführten Versuche beziehen sich auf analysenreine Präparate von B und F, doch wurden in gleicher Weise auch die Nebenfraktionen verseift; man erhielt dann weniger reine und deshalb um 2—4° tiefer schmelzende Verseifungsprodukte, die ebenfalls Gemische von Stereoisomeren darstellten.

Zerlegung der Gemische stereoisomerer  
 $\alpha$ -Benzyl-tricarbaldehydsäuren.

1) Trennung durch fraktionierte Krystallisation: Die in Versuchen 3 und 4 erhaltenen Tricarbonsäuren, Schmp. 173°, wurden je 2.5 g zunächst aus möglichst wenig Eisessig umgelöst, wobei der Schmp. auf 175° anstieg. Die so gereinigten Präparate wurden getrennt in der 3-fachen Menge Eisessig gelöst und bei etwa 20° zur freiwilligen Krystallisation gestellt. Nachdem die Krystall-Ausscheidung eingesetzt hatte, wurde noch einige Stdn. stehen gelassen, darauf dekantiert, mit etwas Eisessig gewaschen und getrocknet. Man erhielt in der B-Reihe: 0.50 g (20%), Schmp. 189—190°.

in der F-Reihe: 0.35 g (14%), Schmp. 190—191°. Weitere Fraktionen schmolzen durchwegs unter 175°.

In gleicher Weise wurden je 2.5 g der Tricarbonensäuren aus Versuchen 5 und 6 getrennt. Hier bewirkte die erste Krystallisation aus Eisessig eine starke Änderung der Schmelzpunkte, da die Präparate nunmehr unscharf bei 173—183° schmolzen. Bei nachfolgender Fraktionierung aus der 4-fachen Menge Eisessig erhielt man in beiden Fällen je 0.9 g (36%) einer bei 192—194° schmelzenden Tricarbonensäure. Das in der Lösung gebliebene schmolz bei 170°.

Die hochschmelzenden Anteile wurden zusammen aus wenig Eisessig umgelöst und lieferten ein Produkt vom Schmp. 198°, das dem weiter unten beschriebenen gleichwertig war.

2) Trennung über die Anhydrosäuren: 8.0 g einer Tricarbonensäure vom Schmp. 171° (aus Versuchen 1 und 2) wurden nach Duff und Ingold 1.5 Stdn. auf 190—200° erhitzt. Die zurückbleibende glasige Masse wurde in 55 ccm heißem Benzol aufgelöst und die nach Erkalten entstandene Fällung abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5.2 g, Schmp. 117°. Zur Reinigung wurde aus Benzol umgelöst und 4.5 g (60% d. Th.) reine Anhydrosäure in glänzenden Tafeln vom Schmp. 120° erhalten. Weiteres Umlösen änderte den Schmelzpunkt nicht mehr.

3.8 g der Anhydrosäure wurden mit 45 ccm Wasser erwärmt, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und abgedampft. Der Rückstand ergab nach 1-maligem Umlösen aus Wasser 3.9 g (95% d. Th.) niedriger schmelzende  $\alpha$ -Benzyl-tricarballylsäure (II). Krystallisiert in kurzen, derben Prismen, die bei 177° konstant schmelzen.

0.1732, 0.1840 g Subst.: 0.3707, 0.3941 g CO<sub>2</sub>, 0.0864, 0.0892 g H<sub>2</sub>O. — 0.2070 g Subst.: 23.27 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -NaOH.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (3-bas.). Ber. C 58.62, H 5.30, Äquiv.-Gew. 88.7.  
Gef. „ 58.37, 58.41, „ 5.58, 5.42, „ „ 88.9.

Das Benzol-Filtrat von der Darstellung der Anhydrosäure hinterließ beim Verdunsten ein bräunliches, nicht erstarrendes Öl. Es wurde mit Salzsäure erwärmt und die Lösung auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Man erhielt 1.4 g Krystalle (Schmp. 184°), die nach 1-maligem Umlösen aus Eisessig 0.95 g (12% d. Th.) hochschmelzende  $\alpha$ -Benzyl-tricarballylsäure (II) in reiner Form lieferten. Diese Säure ist in Eisessig beträchtlich weniger löslich, als die niedriger schmelzende, und scheidet sich in dünnen, zu Büscheln angeordneten Nadeln aus, die bei 198° konstant schmelzen. In Gemischen mit der Säure vom Schmp. 177° wird der Schmp. auf 168—170° erniedrigt.

0.1516, 0.1550 g Subst.: 0.3250, 0.3325 g CO<sub>2</sub>, 0.0746, 0.0744 g H<sub>2</sub>O. — 0.0982 g Subst.: 11.0 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -NaOH.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (3-bas.). Ber. C 58.62, H 5.30, Äquiv.-Gew. 88.7.  
Gef. „ 58.46, 58.50, „ 5.50, 5.37, „ „ 89.3.

#### Umlagerungs-Versuche an reinen Tricarbonensäuren.

1) 1.0g Tricarbonensäure vom Schmp. 177° wurde mit 10 ccm der Ameisensäure-Schwefelsäure-Mischung 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt (0.93 g), aus 3 ccm Eisessig fraktioniert, ergab in der 1. Fraktion 0.26 g, Schmp. 180—184°, nach 1-maligem Umlösen aus Eisessig Schmp. 195°. Der Rest (0.48 g) schmolz bei 170°. Ein Kontroll-Versuch zeigte, daß reine Säure vom Schmp. 177° beim Fraktionieren nicht zerlegt wird.

2) Nach 10-stdg. Kochen mit 20-proz. Salzsäure wurden beide Tricarbonsäuren mit 90% Ausbeute unverändert wiedergewonnen (Schmp. 177°, 198°).

3) Nach 4-stdg. Kochen mit Eisessig schmolzen die Säuren bei 163° bzw. 189°, doch wurden bereits nach 1-maligem Umlösen aus Salzsäure, unter 20% Materialverlust, die richtigen Schmelzpunkte erreicht (177°, 197°).

4) Durch Erhitzen auf 190—200° konnte aus beiden Tricarbonsäuren die Anhydrosäure vom Schmp. 120° in etwa 60% Ausbeute gewonnen werden; daneben wurde in jedem Fall die hochschmelzende Säure in der oben angegebenen Weise isoliert.

#### Darstellung der Anhydrosäure vom Schmp. 130°.

0.4 g (1 Mol.) Tricarbonsäure vom Schmp. 198° wurden mit 0.15 g (1 Mol.) Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade bis zur Auflösung gelinde erwärmt, und die Lösung im Vakuum-Exsiccator abgedunstet. Der Rückstand (0.3 g Schmp. 129°), in 6 ccm heißem Benzol gelöst, ergab 0.2 g reine Anhydrosäure. Kleine Nadelchen, Schmp. 130°. Im Gemisch mit der isomeren Anhydrosäure (Schmp. 120°) wird der Schmp. auf 100—108° erniedrigt. Von heißem Wasser wurde die Anhydrosäure leicht gelöst; beim Abdampfen konnte eine Tricarbonsäure vom Schmp. 195—196° isoliert werden.

0.1216 g Sbst.: 0.2800 g CO<sub>2</sub>, 0.0551 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 62.88, H 4.88. Gef. C 62.78, H 5.07.

### 237. E. H. Riesenfeld und T. L. Chang: Versuch einer Anreicherung der schwereren Wasser-Isotopen in gewöhnlichem Wasser durch fraktionierte Krystallisation.

(Aus Berlin eingegangen am 29. April 1936.)

Da die Schmelzpunkte von H<sub>2</sub>O (0°), HDO (2.1°)<sup>1)</sup> und D<sub>2</sub>O (3.8°) um mehrere Grade auseinander liegen, so könnte es möglich sein, durch fraktionierte Krystallisation eine Anreicherung von HDO und D<sub>2</sub>O in der Krystall-Phase zu erzielen. H<sub>2</sub>O, HDO und D<sub>2</sub>O bilden eine lückenlose Mischkrystall-Reihe<sup>1)</sup>. Aus dem Schmelzdiagramm des Zweistoff-Systems H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O wäre nach Seltz<sup>2)</sup> zu erwarten, daß eine etwa 40 molproz. D<sub>2</sub>O<sup>3)</sup> Mischung die

<sup>1)</sup> V. K. La Mer u. W. N. Baker, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2642 [1934]. Diese fanden, daß der Gefrierpunkt von H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O-Gemischen nicht dem Molenbruch proportional ansteigt, sondern eine nach oben gekrümmte Linie bildet. Er beträgt:  $t = 4.213 N - 0.411 N^2$ , wo N der Molenbruch von D<sub>2</sub>O ist. M. Deželić (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 173 [1935]) findet im Widerspruch zu obigen Autoren eine gradlinige Beziehung zwischen Gefrierpunkt und Molenbruch. Doch machen diese Messungen, über deren Ausführung keine Einzelheiten angegeben sind, und die auch nicht zahlenmäßig, sondern nur durch eine recht grob gezeichnete Kurve wiedergegeben werden, nicht den Eindruck, als ob sie eben so genau wären wie die der amerikanischen Forscher.

<sup>2)</sup> H. Seltz, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 307 [1934]; s. auch <sup>\*)</sup>.

<sup>3)</sup> Es ist üblich, vom D<sub>2</sub>O-Gehalt des Wassers zu sprechen, obwohl bei kleinen Konzentrationen von D das Wasser praktisch nur HDO enthält. So läßt sich aus der Gleichgewichtskonstante  $(\text{HDO})^2/(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O}) = 3.26$  bei 25° (B. Töpley und H. Eyring, Journ. Chem. Physics **2**, 217 [1934]) berechnen, daß in gewöhnlichem Wasser neben 347 Mol HDO/10<sup>6</sup> Mol (H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O) nur 0.037 Mol D<sub>2</sub>O/10<sup>6</sup> Mol (H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O) vorhanden sind.