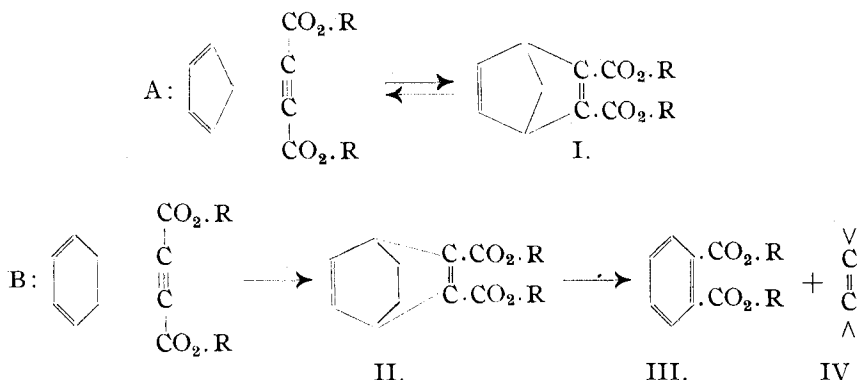


237. Kurt Alder und Hans Ferdinand Rickert: Zur Kenntnis der Dien-Synthese, II. Mittel.: Über den thermischen Zerfall der Additionsprodukte des Acetylen-dicarbon säure-esters.

[Aus d. wissenschaftl. Hauptlaborat. d. I.-G.-Farbenindustrie A.-G., Leverkusen.]
(Eingegangen am 21. Mai 1937.)

Wie wir in der I. Mitteilung¹⁾ gezeigt haben, verhalten sich 5- und 6-gliedrige cyclische Diene bei der Dien-Synthese mit Acetylen-dicarbon säure-ester verschieden. Während die Addukte des Cyclopentadiens (I) bei höheren Temperaturen nach Gleichung A reversibel in die Komponenten dissoziieren, erleiden die analog gebauten Cyclohexadien-Addukte (II) einen charakteristischen irreversiblen Zerfall nach Schema B:



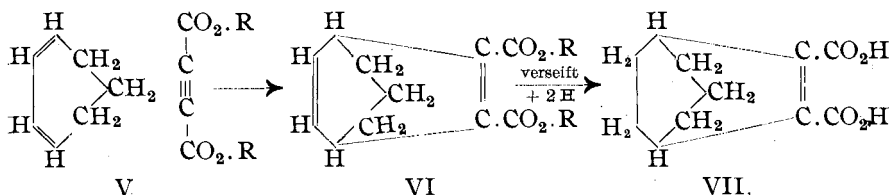
d. h., die Addukte vom Typus (II) spalten die Endo-äthylen-Brücke als Äthylen (IV) ab und gehen dabei in Phthalsäure-(III) bzw. substituierte Phthalsäure-ester über.

Die Gültigkeit der beiden Reaktions-Schemata konnten wir für den Typus A am Beispiel des Cyclopentadiens und der Benzyl-cyclopentadiene, für den Typus B an den Beispielen des Cyclohexadiens, des α -Phellandrens und der 1.2-Dihydro-phthalsäure nachweisen. Wir haben in diesem Zusammenhang inzwischen das Verhalten des Acetylen-dicarbon säure-esters gegen eine Reihe weiterer cyclischer Diene geprüft und wollen über die Ergebnisse dieser Untersuchungen im folgenden kurz berichten.

I) Cycloheptadien und Acetylen-dicarbon säure-ester.

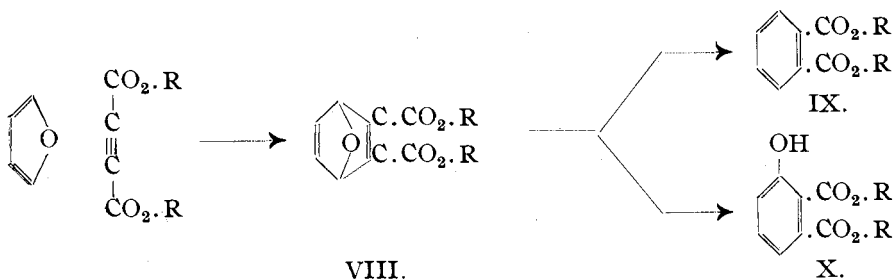
Was zunächst das nächst höhere Ringhomologe des Cyclohexadiens, das Cycloheptadien (V), angeht, so hat sich leicht dartun lassen, daß es sich dem Cyclo-pentadien analog verhält. Sein Additionsprodukt an Acetylen-dicarbon säure-dimethylester (VI) ist gegen thermische Einflüsse durchaus stabil. Ein Abdissoziieren der Endopropylen-Brücke ist nicht beobachtet worden. Vielmehr entsteht beim Erhitzen der Komponenten das normal zusammengesetzte Addukt aus 1 Mol. Dien und 1 Mol. Ester, das sich leicht partiell katalytisch hydrieren läßt und bei der Verseifung die 3.6-Endopropylen- Δ^1 -tetrahydro-phthalsäure (VII) liefert:

¹⁾ A. 524, 180 [1936]



II) Die Furane und Acetylen-dicarbonsäure-ester.

Unter den heterocyclischen Dienen sind die Furan-Körper durch ihre Fähigkeit zu Dien-Synthesen ausgezeichnet. Die normal gebauten Addukte mit Acetylen-dicarbonsäure-ester (VIII) zeigen — verglichen mit den analogen Addukten der Cyclopentadien-Reihe (I) — eine größere Zersetzlichkeit. Die Art der Zersetzung aber ist in beiden Fällen die gleiche. Es besteht lediglich die Tendenz, beim Erhitzen die Komponenten zurückzubilden. Übergänge in die Benzolreihe, wie sie etwa durch totale Abspaltung der Sauerstoff-Brücke (IX) oder durch ihre halbseitige Aufrichtung (X) entstehen könnten, sind bislang nicht beobachtet worden:

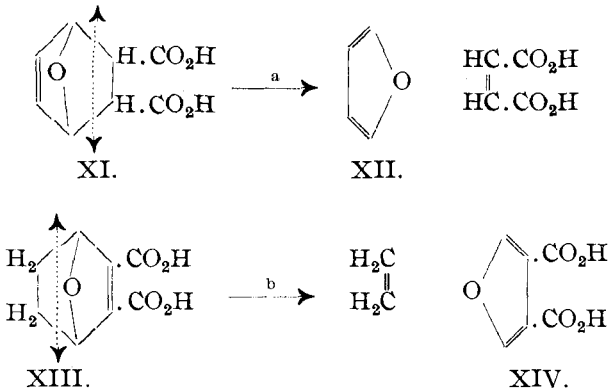


Soweit besteht also im Verhalten der Addukt-Reihen des Cyclopentadiens und des Furans völlige Analogie.

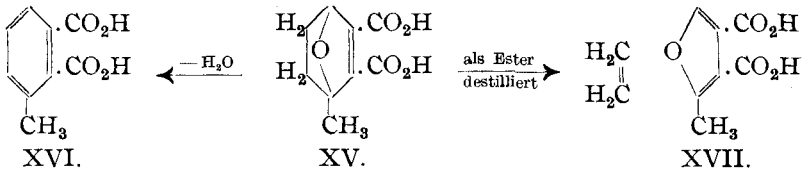
Dagegen konnten wir beim partiell hydrierten Addukt aus Furan und Acetylen-ester (XIII) eine thermische Zersetzung nachweisen, die bislang bei den übrigen cyclischen Dien-Addukten noch nicht beobachtet worden ist, und die ohne Zweifel mit der überall zutage tretenden größeren Labilität der Furan-Addukte zusammenhängt.

So wie die Addukte vom Typus XI mit der Doppelbindung in Δ^4 -Stellung die — „rechts“ von der O-Brücke gelegene — Säure-anhydrid-Komponente leicht wieder abstoßen und das ursprüngliche Furan-System (XII) zurückbilden (a)²⁾, so sollte sich bei Verbindungen vom Typus XIII mit der Doppelbindung in Δ^1 -Stellung eine Zersetzung nach Schema (b) abspielen; d. h. es muß ein Teil des ursprünglichen Furan-Moleküles als Äthylen abgesprengt und ein neues Furan-Derivat, die Furan-dicarbonsäure-(3.4) (XIV), gebildet werden:

²⁾ Diels u. Alder, B. **62**, 555 [1929].



Diese Spaltung hat sich glatt verwirklichen lassen, wie wir beim Furan und Sylvan nachgewiesen haben. Die Additionsprodukte an Acetylen-dicarbonensäure-ester geben, wie bereits bekannt ist³⁾, bei der partiellen Reduktion die Ester der Säuren XIII bzw. XV mit der Doppelbindung in Δ^1 -Stellung zu den Carboxylen. Ein Konstitutionsbeweis für beide Typen steht noch aus. Er läßt sich jedoch leicht führen. So geht z. B. die Säure XV beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr glatt unter Wasser-Abspaltung in 3-Methyl-phthalsäure (XVI) über.



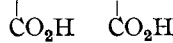
Der überzeugendste Beweis für die Richtigkeit der Konstitution der Säuren XIII und XV liegt jedoch in der Verwirklichung der oben formulierten thermischen Spaltungen: Bei der Destillation der Äthylester der Säuren XIII und XV wird in beiden Fällen Äthylen abgesprengt, und man erhält glatt beim Verseifen des Destillates die Furan-dicarbonensäure-(3.4) (XIV) bzw. ihr Methyl-Derivat, die Sylvan-dicarbonensäure-(3.4) (XVII).

Von diesen beiden Säuren ist die erstere, die bereits im Schrifttum beschrieben worden ist, genau identifiziert worden, während die zweite — noch unbekannte — durch die Analyse und die Darstellung ihres Dianilids charakterisiert worden ist. Die gleiche Entstehungsweise beider Säuren XIV und XVII sowie ihre völlige Analogie im Verhalten und in ihren Eigenschaften schließen jeden Zweifel daran aus, daß die noch unbekannte Spaltsäure die Konstitution XVII einer Sylvan-dicarbonensäure-(3.4) besitzt.

Es ist nach diesen Beobachtungen kaum zweifelhaft, daß auch diejenigen Dicarbonsäuren, die analog XIII gebaut sind und statt der —O—

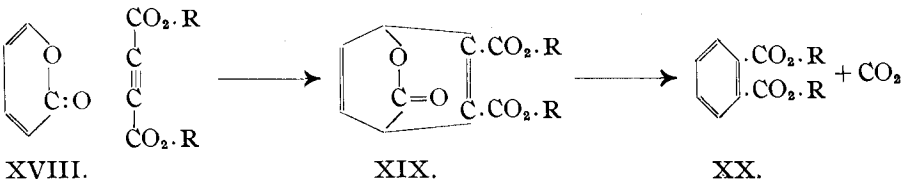
³⁾ Darst. der Säure XIII aus Furan s. Diels u. Alder, A. **490**, 251 [1931]. Die Säure XV aus Sylvan wurde von Hrn. cand. chem. Karl Heinz Backendorf dargestellt. Ihre Beschreibung wird in anderem Zusammenhang erfolgen.

Brücke —CH₂—; —CH₂.CH₂—; —CH₂.CH₂.CH₂—-Brücken oder auch ein brückenfreies System besitzen, und die leicht durch Dien-Synthese zu erhalten sind⁴⁾, bei höheren Temperaturen den gleichen Zerfall erleiden werden, der in der Furan-Reihe schon bei verhältnismäßig niedrigen eintritt. Hier eröffnet sich ein aussichtsreicher Weg zur Darstellung von Dicarbonsäuren mit der Anordnung >C : C : C <.

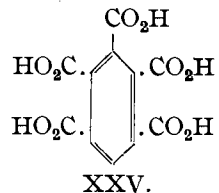
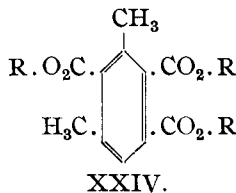
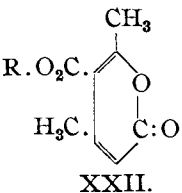
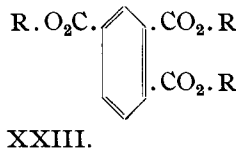
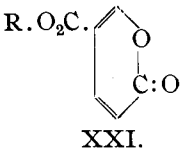


III) Die Cumaline und Acetylen-dicarbonsäure-ester.

Beim Übergang vom Furan- zum Cumalin-System (XVIII) war nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen vorzusehen, daß bei der Einwirkung von Acetylen-dicarbonsäure-ester die O—CO-Brücke des Primäradduktes XIX als CO₂ leicht herausgesprengt und ein Benzolsystem (XX) ausgebildet wird:



Wie wir an den Beispielen der Einwirkung von Acetylen-dicarbonsäure-ester auf zwei Vertreter der Cumalin-Reihe, auf den Cumalinsäure-ester (XXI) und auf den Iso-dehydracetsäure-ester (XXII) gefunden haben, trifft diese Erwartung in vollem Umfang zu. Im ersten Falle gelangt man zum Trimellith- (XXIII), im zweiten zum 4.6-Dimethyl-benzol-tricarbonsäure-(1.2.5)-ester (XXIV).



Die Konstitution des noch nicht beschriebenen Esters XXIV ließ sich durch Verseifung und Oxydation im Rohr mit Salpetersäure nachweisen. Dabei erhält man glatt Benzol-pentacarbonsäure (XXV).

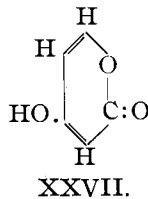
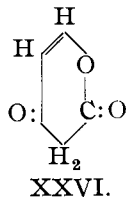
Die Beobachtung, daß in beiden Fällen, beim Cumalinsäure- sowie beim Isodehydracetsäure-ester die abgespaltene CO₂-Menge merklich hinter der berechneten zurück-

⁴⁾ vergl. z. B. A. 478, 137. [1930].

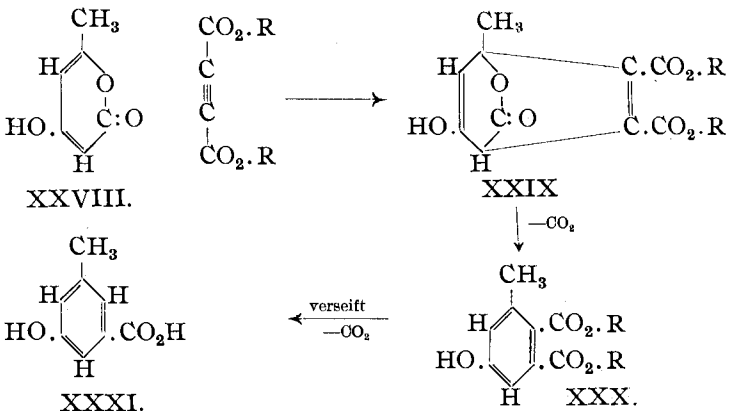
bleibt, läßt auf eine Nebenreaktion schließen, mit deren Aufklärung wir noch beschäftigt sind. Immerhin beträgt die Ausbeute an Benzol-Derivat etwa 60% d. Th., und das Verfahren dürfte für den Aufbau komplizierter Benzolcarbonsäuren in manchen Fällen von Interesse sein.

IV) γ -Methyl-pyronon und Acetylen-dicarbonsäure-ester.

Die Leichtigkeit, mit der sich die Derivate des Cumalins mit den Estern der Acetylen-dicarbonsäure umsetzen, legt den Gedanken nahe, schließlich solche Additionsversuche auch auf die sogen. „Pyronone“ (XXVI) zu übertragen, die in der Enol-Form (XXVII) als Diene anzusprechen sind.



Tatsächlich reagiert das γ -Methyl-pyronon, die Triacetsäure (XXVIII), mit Acetylen-dicarbonsäure-ester unter Abspaltung von CO_2 , und es hat sich zeigen lassen, daß auch hier die Dien-Synthese die erste Phase der Einwirkung beider Komponenten vorstellt. Das γ -Methyl-pyronon addiert als Enol den Ester in 1.4-Stellung unter Bildung des Primär-Adduktes XXIX. Wie im Falle der Addukte des Cumalins erfolgt auch hier Stabilisierung unter Abspaltung von CO_2 und Ausbildung eines aromatischen Kernes. Die hierbei zu erwartende 6-Methyl-4-oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2) (XXX) ist allerdings nicht gefaßt worden. Vielmehr geht sie unter Abspaltung einer Carboxylgruppe in die *symm.* Oxy-toluylsäure (XXXI) über, die durch Vergleich mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat⁵⁾ identifiziert werden konnte.



Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung dieser und der nachfolgenden Untersuchung zu großem Danke verpflichtet.

⁵⁾ vergl. Dissertat. Bishop Tingle, München 1889.

Beschreibung der Versuche.

I) Cycloheptadien und Acetylen-dicarbonssäure-ester.

3.6-Endopropylen- Δ^1 -tetrahydro-phthalsäure (VII).

0.4 g Cycloheptadien und 0.6 g Acetylen-dicarbonssäure-dimethylester werden 1 Stde. im Reagensglas am Luftkühler gekocht. Dabei färbt sich die Reaktionsflüssigkeit zuerst gelb, dann dunkelbraun und wird schließlich dickflüssig. Nach dem Erkalten nimmt man das Reaktionsprodukt in Aceton auf und hydriert es bei Gegenwart von etwas Pd-Kolloid. Dabei wird annähernd die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge (80 statt 95 ccm) aufgenommen.

Nach beendeter Hydrierung wird der Katalysator durch Zusatz von 2 Tropfen verd. Salzsäure ausgeflockt und abfiltriert. Sodann dampft man das Aceton im Vak. ab und verseift den Rückstand durch 1-stdg. Kochen mit alkohol. Kali. Man entfernt geringe Mengen einer braunen Schmiere durch Filtrieren und dampft den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, mit verd. Salzsäure angesäuert und 3-mal ausgeäthert. Die nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Säure VII kocht man zur Überführung in ihr Anhydrid 1 Stde. mit Acetylchlorid.

Beim Abdunsten des Acetylchlorids im Vak. über Ätznatron hinterbleibt das Anhydrid der 3.6-Endopropylen- Δ^1 -tetrahydro-phthalsäure (VII) als farblose Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus mittelsied. Ligroin (unter Zusatz von etwas Tierkohle) lange, glaswolle-ähnliche Nadeln bildet. Schmp. 137°.

4.365 mg Sbst.: 10.995 mg CO₂, 2.418 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₈ (192). Ber. C 68.8, H 6.2. Gef. C 68.7, H 6.2.

Eine Probe des Anhydrids, in Soda gelöst, entfärbt verd. Kaliumpermanganat-Lösung sofort.

II) Die Furane und Acetylen-dicarbonssäure-ester.

1) Furan-dicarbonssäure-(3.4) (XIV).

7 g Furan werden mit 14 g Acetylen-dicarbonssäure-diäthylester 18 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Das erhaltene Öl wird ohne weitere Vorbehandlung in Essigester mit Pd-Calciumcarbonat-Katalysator⁶⁾ hydriert. Dabei wird in kurzer Zeit eine Doppelbindung des Adduktes abgesättigt.

Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wird der Katalysator abfiltriert, der Essigester verdampft und der ölige Rückstand im Vak. destilliert. Dabei erhält man bei 11 mm 2 Fraktionen, von denen die kleinere (I) zwischen 130—140° und die größere (II) zwischen 140—165° siedet. Beide Fraktionen werden für sich durch Kochen mit methylalkohol. Kali verseift. Aus der II. Frakt. fällt schon in der Hitze ein festes Kaliumsalz aus, während die erste erst beim Abkühlen krystallinisch erstarrt.

Die K-Salze werden abfiltriert, in Wasser gelöst, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Äther-Lösung von (I) liefert Krystalle, die roh bei 130° schmelzen. Sie werden 2-mal aus einem Gemisch von Essigester und Ligroin umkrystallisiert und zeigen dann den Schmp. 167° der Δ^1 -Tetrahydro-3.6-endoxo-phthalsäure (XIII)⁷⁾.

⁶⁾ Busch u. Stöve, B. 49, 1064 [1916].

⁷⁾ A. 490, 252 [1931].

Frakt. II besteht im wesentlichen aus Furan-dicarbonsäure-(3.4) (XIV), die roh bei 200° und nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 212° schmilzt. Der im Schrifttum⁸⁾ angegebene Schmelzpunkt für die Furan-dicarbonsäure-(3.4) liegt bei 217—218°.

4.369 mg Sbst.: 1.10 mg H₂O, 7.42 mg CO₂.

C₈H₄O₆. Ber. C 46.2, H 2.6. Gef. C 46.3, H 2.8.

Dimethylester: Mit Diazomethan erhält man den Dimethylester der Furan-dicarbonsäure-(3.4), der, aus Methanol umkrystallisiert, bei 46° schmilzt, in Übereinstimmung mit den Angaben des Schrifttums⁸⁾.

2) Sylvan-dicarbonsäure-(3.4) (XVII).

5 g Sylvan werden mit 12 g Acetylen-dicarbonsäure-ester in Benzol 3 Stdn. gekocht. Man destilliert das Benzol im Vak. und hydriert den Rückstand in Essigester mit Pd-Calciumcarbonat-Katalysator. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wird das partiell hydrierte Addukt im Vak. fraktioniert. Dabei geht der Hauptlauf von 167—169° (40 mm) über und wird sofort mit alkohol. Kalilauge 3 Stdn. verseift. Beim Ansäuern der Verseifungsflüssigkeit fällt die Sylvan-dicarbonsäure-(3.4) (XVII) krystallinisch aus. Sie wird aus Essigester umkrystallisiert und bildet eine farblose Krystallmasse vom Schmp. 230—231°.

4.887, 4.076 mg Sbst.: 8.885, 7.400 mg CO₂, 1.580, 1.310 mg H₂O.

C₇H₆O₆. Ber. C 49.4, H 3.5.

Gef. „ 49.6, 49.5, „ 3.6, 3.6.

Die Sylvan-dicarbonsäure-(3.4) erweist sich gegen sodaalkalische Permanganat-Lösung als ungesättigt. Mit Acetylchlorid und Essigsäure-anhydrid bildet sie kein Anhydrid. Wird eine Probe der Säure mit Diazomethan verestert, so erhält man den Dimethylester als farbloses Öl.

Dianilid: Eine Probe der Sylvan-dicarbonsäure-(3.4) (XVII) wird mit überschüss. Thionylchlorid gekocht. Hierbei geht im Verlauf von 1/4 Stde. alles in Lösung. Man dampft das überschüssig angewandte Thionylchlorid im Vak. ab und behandelt das Säurechlorid mit Anilin. Dabei tritt unter starker Erwärmung eine lebhaftige Umsetzung ein. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bildet das Dianilid der Sylvan-dicarbonsäure-(3.4) prachtvoll ausgebildete farblose Krystalle vom Schmp. 211—212°.

4.988 mg Sbst.: 12.980 mg CO₂, 2.300 mg H₂O. — 2.670 mg Sbst.: 0.207 ccm N (26°, 748 mm).

C₁₉H₁₆O₃N₂ (320). Ber. C 71.2, H 5.0, N 8.8. Gef. C 71.2, H 5.2, N 8.7.

3) Abbau der 3-Methyl-Δ¹-tetrahydro-3.6-endoxo-phthalsäure (XV) zur 3-Methyl-phthalsäure (XVI).

Das Addukt aus Sylvan und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester, erhalten durch 20-stdg. Erhitzen von 10 g Sylvan mit 17.3 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester im Rohr auf 100°, wird wie oben beschrieben hydriert, wobei in einigen Stunden die für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff aufgenommen wird. Bei der Destillation im Vak. erhält man eine Hauptfraktion (I) (135—145°) und eine kleine Fraktion (II) (145—180°), die etwa 1/3 der Hauptfraktion ausmacht.

⁸⁾ Helv. chim. Acta **16**, 281 [1933].

Die beiden Fraktionen werden mit konz. Salzsäure im Rohr 3 Stdn. auf 90—100° erhitzt. Dabei scheidet sich in beiden Fällen eine Krystallmasse ab, die abfiltriert und über Ätzkali getrocknet wird.

Die aus der Fraktion I erhaltenen Krystalle werden mit etwas Acetonitril aufgekocht. Dabei geht ein Teil nicht in Lösung. Er wird abfiltriert, aus etwas mehr Acetonitril umkrystallisiert und zeigt dann den oben angegebenen Schmp. 230—231° der Sylvan-dicarbonsäure-(3.4) (XVII). Eine Mischprobe ergibt die Identität beider Stoffe.

3.500, 3.610 mg Sbst.: 6.40, 6.58 mg CO₂, 1.15, 1.15 mg H₂O.

C₇H₈O₆ (170). Ber. C 49.4, H 3.5. Gef. C 49.9, 49.7, H 3.7, 3.6.

Aus der Acetonitril-Mutterlauge krystallisiert beim Stehenlassen in Eis die Hauptmenge aus. Sie schmilzt bei 145° und wird noch 2-mal unter Zusatz von Tierkohle aus Acetonitril umkrystallisiert. Schmp. 152°.

5.851, 4.538 mg Sbst.: 12.86, 10.02 mg CO₂, 2.46, 1.82 mg H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 60.0, H 4.4. Gef. C 60.0, 60.2, H 4.7, 4.5.

Schmelzpunkt und Analyse zeigen, daß 3-Methyl-phthalsäure (XVI) (Schmp. 154°)⁹⁾ vorliegt. Dieser Befund wird bestätigt durch die Überführung der Säure in ihr Anhydrid durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man es als farblose Krystallmasse vom Schmp. 118° (Lit. 114—115°).

Werden die Krystalle der II. Frakt. auf die gleiche Weise behandelt, so zeigt sich, daß sie zur Hauptsache aus der bei 231° schmelzenden Sylvan-dicarbonsäure-(3.4) (XVII) bestehen.

III) Die Cumaline und Acetylen-dicarbonsäure-ester.

Synthese des 4.6-Dimethyl-benzol-tricarbonsäure-(1.2.5)-triäthyl-esters (XXIV) aus Iso-dehydracetsäure-äthylester (XXII) und Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester.

20 g Iso-dehydracetsäure-äthylester werden in einem Rundkolben zusammen mit 17.3 g Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester unter Rückfluß bis zur beginnenden Gas-Entwicklung (auf etwa 180°) erwärmt. Man entfernt das Ölbad für einige Zeit, da die CO₂-Entwicklung immer lebhafter wird und bereits nach etwa 1 Min. beendet ist. Hierauf erhitzt man zur Vervollständigung der Umsetzung die Reaktionsflüssigkeit 1/2 Stde. auf 190—200°.

Die während der Reaktion abgespaltene CO₂-Menge wird über Wasser aufgefangen und gemessen. Es werden insgesamt 1800 ccm Gas entwickelt, während theoretisch 2700 ccm zu erwarten sind.

Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsprodukt der Destillation im Vak. unterworfen. Dabei erhält man unter 12 mm Druck die folgenden Fraktionen: I. 140—170° (5 g), II. 170—195° (6 g), III. 200—218° (15 g) und einen Rückstand von etwa 2 g.

Die drei Fraktionen werden jede für sich durch 2-stdg. Kochen mit methylalkohol. Kali auf dem Wasserbade verseift. Hierbei scheiden sich die K-Salze krystallinisch ab. Sie werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen, in Wasser gelöst und mit verd. Salzsäure angesäuert. Aus dem K-Salz der Hauptfraktion III entsteht sofort ein schön krystallisierter Nieder-

⁹⁾ B. 40, 4413 [1907].

schlag, der roh bei 164° (Zers.) schmilzt und sich gegen soda-alkalische Kaliumpermanganat-Lösung als beständig erweist.

Zur Analyse wird eine Probe aus Acetonitril umkrystallisiert; sie zeigt dann den Schmp. 168°.

5.638, 5.106 mg Sbst.: 12.08, 10.99 mg CO₂, 2.72, 2.47 mg H₂O.

C₁₃H₁₄O₆. Ber. C 58.6, H 5.4. Gef. C 58.6, 58.4, H 5.4, 5.4.

Offenbar sind also nur zwei Carboxäthyle der Verseifung anheim gefallen, während das dritte (von den beiden Methylgruppen flankierte) unverseift geblieben ist.

Die Säure aus den K-Salzen der Fraktionen I und II werden ausgeäthert, die Ätherlösungen mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers erhält man aus Fraktion II noch verhältnismäßig große Mengen der oben beschriebenen Säure vom Schmp. 164°, während aus Fraktion I nur sehr geringe Anteile hiervon isoliert werden können.

Aus den alkalischen Methanol-Mutterlaugen, die beim Absaugen der K-Salze anfallen, wird durch Ansäuern und Ausäthern in allen drei Fraktionen ein öliges Rückstand erhalten, der beim Verreiben mit Acetonitril noch einen kleinen Teil der oben beschriebenen Estersäure vom Schmp. 168° abscheidet. Der Rest bleibt ölig; er ist nicht näher untersucht worden.

Oxydation zur Benzol-pentacarbonsäure (XXV).

1 g der im vorangehenden beschriebenen Estersäure vom Schmp. 168° wird im Bombenrohr mit 2 ccm Wasser und 3 ccm rauchender Salpetersäure 6 Stdn. auf 130—140° erhitzt.

Nach dem Erkalten ist der Rohrinhalt von farblosen derben Krystallen durchsetzt, die man auf Ton abpreßt. Sie zeigen bereits roh (235°) fast den richtigen Schmelzpunkt der Benzol-pentacarbonsäure (238°) und werden aus reiner konz. Salpetersäure umkrystallisiert.

Zur weiteren Charakterisierung wird die erhaltene Säure mit Diazomethan in den Pentamethylester überführt, der nach dem Umkrystallisieren aus Methanol den im Schrifttum¹⁰⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 148° zeigt.

4.058, 4.210 mg Sbst.: 7.82, 8.13 mg CO₂, 1.57, 1.67 mg H₂O. — 7.708 mg Sbst.: 10.740 mg AgJ.

C₁₆H₁₆O₁₀. Ber. C 52.2, H 4.4, 5OCH₃ 42.1.

Gef. „, 52.6, 52.7, „, 4.3, 4.4, „, 42.4.

Synthese der Trimellithsäure (XXIII) aus Cumalinsäure-methylester (XXI) und Acetylen-dicarbonsäure-ester.

2.4 g Cumalinsäure-methylester vom Schmp. 74° werden mit 2.4 g Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester auf die gleiche Art wie beim voranstehend beschriebenen Versuch mit Iso-dehydracetsäure-ester zur Reaktion gebracht. Die Gas-Abspaltung beginnt hier bereits bei einer Badtemperatur von 155° und geht sehr schnell zu Ende. Abgespalten werden 230 ccm CO₂ (ber. 350 ccm).

Nach beendeter Umsetzung wird der Rückstand im Vak. destilliert. Ein klarer Vorlauf (bis 180°) besteht aus 0.4 g unverändertem Cumalinsäure-ester. Die Hauptmenge destilliert zwischen 180—205°. Sie wird mit starkem methanol. Alkali verseift, angesäuert und ausgeäthert.

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta **10**, 919 [1927].

Der beim Abdampfen des Äthers hinterbleibende krystalline Rückstand zeigt bereits roh den im Schrifttum¹¹⁾ für Trimellithsäure angegebenen Schmp. von 231°. Die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat gibt keine Depression.

Zur Analyse wird eine Probe aus Wasser umkrystallisiert.

3.994, 4.476 mg Sbst.: 7.43, 8.37 mg CO₂. — 1.10, 1.18 mg H₂O.
C₆H₆O₆. Ber. C 51.4, H 2.9. Gef. C 50.8, 51.0, H 3.1, 3.0.

IV) γ -Methyl-pyranon (XXVIII) und Acetylen-dicarbon säure ester.

4.5 g γ -Methyl-pyranon (Triacetsäure)¹²⁾ werden mit 7 g Acetylen-dicarbon säure-diäthylester im Ölbad auf 170° erhitzt. Dabei beginnt eine stetige Gas-Entwicklung, die in etwa 1/2 Stde. beendet ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch kurz auf 210° erwärmt. Insgesamt werden dabei 580 ccm CO₂ (ber. 800) abgespalten.

Zur Trennung von nicht umgesetztem Acetylen-ester wird das Reaktionsgemisch im Vak. bis zu einer Ölbadtemperatur von 230° erhitzt. Die Menge des Destillats beträgt 1 1/2 ccm.

Der Rückstand wird durch 4-stdg. Erhitzen mit überschüss. konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 100° verseift, das dunkle Reaktionsprodukt in Soda aufgenommen, alkalisch ausgeäthert, angesäuert und wieder ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des sauren Ätherauszuges hinterbleibt ein dunkles Öl, das in Wasser gelöst, mit reichlich Tierkohle gekocht und filtriert wird. Man dampft die hellgelbe Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein und läßt erkalten. Die abgeschiedenen schwach gelben Krystalle schmelzen bei 207°, während im Schrifttum für die 1-Oxy-3-methyl-carbonsäure-(5) ein Schmp. von 208° angegeben ist¹³⁾.

Zur Analyse wird eine Probe der Säure aus einem Gemisch von Essigester und hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert.

4.096, 4.681 mg Sbst.: 9.45, 10.65 mg CO₂, 1.87, 2.21 mg H₂O.
C₆H₈O₃ (152). Ber. C 63.15, H 5.3,
Gef. „ 62.9, 62.9, „ 5.1, 5.4.

Die Mischprobe mit einem Präparat anderer Herkunft¹³⁾ zeigt keine Depression.

Zur weiteren Charakterisierung wird eine Probe der Säure durch 3-stdg. Kochen mit Methanol und etwas konz. Schwefelsäure verestert. Der Methyl-ester zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin und etwas Essigester den Schmp. 92—93°.

6.980, 4.000 mg Sbst.: 16.61, 9.55 mg CO₂, 3.61, 2.14 mg H₂O. — 3.325 mg Sbst.: 10.530 mg AgJ.

C₆H₁₀O₃. Ber. C 65.1, H 6.0, 1 OCH₃ 18.7.
Gef. „ 65.1, 64.9, „ 6.0, 5.8, „ 18.4.

Auch der Ester gibt erwartungsgemäß mit einem Vergleichspräparat keine Depression des Schmelzpunktes.

¹¹⁾ Monatsh. Chem. **31**, 1262 [1910].

¹²⁾ Das γ -Methyl-pyranon wurde nach der Vorschrift von Borsche u. Blount, B. **65**, 820 [1932], aus Dehydracetsäure dargestellt und ohne weitere Reinigung zur Reaktion verwandt.

¹³⁾ Dissertat. Bishop Tingle, München 1889.