

dafür eine hohe Wahrscheinlichkeit besteht. Die γ_2 -Form ist nur in molekularen Schichten einmal gefunden worden, so daß sie keinesfalls als stabil betrachtet werden kann.

Einige Überlegungen über die freie Energie der beiden Formen γ_1 und ε_2 lassen nun vielleicht etwas weitergehende Aussagen zu. Betrachtet man die Atomanordnung in den (001)-Ebenen der Stearinsäure ε_2 (Abbild. 3), so kann man feststellen, daß diese annähernd hexagonale Symmetrie besitzt. Betrachten wir den Gesamtkrystall, so ergibt sich, daß bei dieser und nur bei dieser Form die als Störstellen in das aus gleichmäßigen Ketten aufgebaute Kohlenwasserstoffgitter eingefügten COOH-Gruppen eine hexagonale Flächengitterordnung einnehmen. Die Ordnung im Gesamtkrystall hat also bei den Fettsäuren für die ε_2 -Form ein Maximum, womit zwangsläufig ein Minimum der freien Energie verbunden ist. Die absolute Stabilität der ε_2 -Form ist damit zumindest sehr wahrscheinlich gemacht.

Zusammenfassung.

Die relative Stabilität der beiden bekannten Formen für das Paraffin $C_{30}H_{62}$ wird durch röntgenographische Untersuchung des Umwandlungsmechanismus festgestellt, und zwar ist die rhombische Form der Paraffine die praktisch stabile Modifikation. Einfache Überlegungen ergeben, daß die monokline Hochtemperatur-Form der Stearinsäure (ε_2 -Form) mit hoher Wahrscheinlichkeit total stabil ist, da sich in dieser Krystallform die Bausteine in einem absoluten Minimum der freien Energie befinden müssen.

Der Verfasser hat Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen für sein dauerndes freundliches Interesse, seine wertvolle Unterstützung dieser Arbeit zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Unterstützung mit apparativen Hilfsmitteln.

305. Walther Borsche und Helmut Schmidt: Synthesen nach Friedel-Crafts mit Tricarballysäurechlorid und α -Phenyl-tricarballysäurechlorid.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. September 1939.)

Nach einer Beobachtung von Auger, die Borsche und Kühn vor einigen Jahren weiter ausgebaut haben, reagiert Succinylchlorid bei Synthesen nach Friedel-Crafts überwiegend in der unsymmetrischen Form (I) und liefert neben wenig 1.4-Diketonen vor allem γ,γ -Diaryl- γ -butyro-lactone (II)¹⁾:

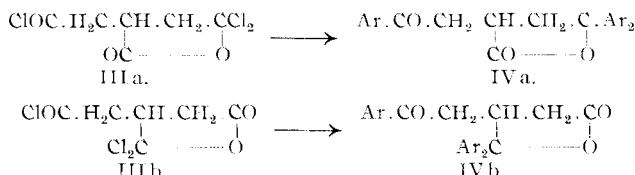


Wenn sich Tricarballysäurechlorid, das als Chlorid einer durch $\cdot\text{CH}_2$ $\cdot\text{CO}_2\text{H}$ substituierten Bernsteinsäure aufgefaßt werden kann, ebenso verhielt (III), mußten aus ihm unter den gleichen Bedingungen „Phenacyl-derivate“ dieser Butyrolactone (IV) entstehen.

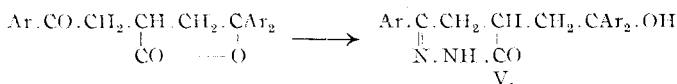
¹⁾ Auger, B. **21** R, 610 [1888]; Borsche, A. **526**, 1 [1936].

Wir haben deshalb einige Umsetzungen dieser Art durchgeführt und dabei folgendes gefunden:

1) Mit Benzol kondensiert sich Tricarballylsäurechlorid unter dem Einfluß von AlCl_3 zu zwei isomeren Verbindungen $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_3$, von denen die eine bei 137—138°, die andere, in geringerer Menge auftretende, bei 108° bis 110° schmilzt. Beide vereinigen sich nur mit einem Mol. 2,4-Dinitro-phenylhydrazin oder Hydroxylamin, enthalten also nur ein Ketoncarbonyl.

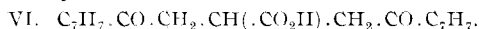


Sie besitzen ferner Lactoncharakter, lösen sich in wäßrig-alkoholischer Alkali- oder Alkalicarbonatlauge erst bei längerem Kochen und werden aus der Lösung durch Säuren unverändert wieder gefällt. Danach kommen für sie die Konstitutionsformeln IVa und IVb ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) in Frage. Und zwar muß IVa dem hochschmelzenden Isomeren zugewiesen werden, weil es mit Hydrazin sehr glatt zu einem Oxo-tetrahydro-pyridazin V zusammentritt:



IVb dem tiefschmelzenden²⁾. Das Ketolacton IVa hat übrigens schon Emery beschrieben, es aber als 1.2.3-Tribenzoyl-propan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ aufgefaßt, trotzdem er aus ihm nur ein Monophenylhydrazon gewinnen konnte³⁾.

2) Bei der Kondensation von Tricarballylsäurechlorid mit Toluol trafen wir auf verwickeltere Verhältnisse insofern, als verschiedene Ansätze trotz möglichst genauer Innehaltung gleicher Versuchsbedingungen nicht in gleicher Weise verliefen. Bei zwei Ansätzen bekamen wir als Hauptprodukt ein Ketolacton $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3$, daneben kleine Mengen einer Säure $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Das Ketolacton schmolz bei 133—134°. Nach Zusammensetzung und Verhalten war es die dem Diphenyl-phenacyl-butyrolacton IVa entsprechende Ditoluyl-tolacyl-verbindung (IVa, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$). Die Säure $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ haben wir nicht völlig von beigemengtem Ketolacton befreien und sie deshalb nur in Form ihres sehr schwerlöslichen Bis-dinitrophenylhydrazons zur Analyse bringen können. Für dieses errechneten wir die Bruttoformel $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{N}_8$. Daraus folgt für die Säure die Anwesenheit von zwei Keton-carbonylen und als wahrscheinlichste Konstitutionsformel VI:

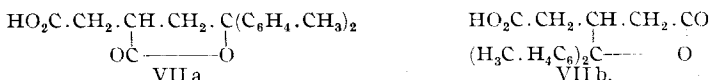


Bei einem dritten und vierten Ansatz (zeitlich dem zweiten und dritten!) traten an Stelle der Säure VI zwei isomere Säuren $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ mit den Schmelzpunkten 190—192° und 115—117° auf, erstere neben dem Ketolacton $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3$ vom Schmp. 133—134°, letztere neben einem Kohlenwasserstoff $(\text{C}_8\text{H}_7)_n$ vom Schmp. 220—222° und sehr geringen Mengen eines zweiten Ketolactons $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (IVb, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$?), das sich

²⁾ Beide Isomere enthalten ein asymmetrisches C, sind also Racemate.

³⁾ B. 24, 601 [1891].

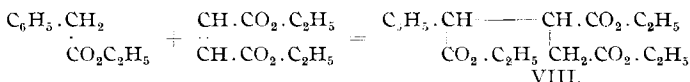
nur als Dinitrophenyl-hydrason aus dem in Soda unlöslichen Teil des Reaktionsprodukts abscheiden ließ. In dem Kohlenwasserstoff dürfte das Dimethyl-anthracen vorliegen, das R. Anschütz und H. Immendorff bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Toluol isolierten⁴⁾. Die beiden neuen Säuren sind carbonylfrei, da sie weder mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin reagieren. Sie sind also Lactonsäuren. Dann kommen für sie die Formeln VIIa und VIIb in Frage, und zwar, wenn die Verhältnisse hier ähnlich liegen wie bei den beiden isomeren Ketolactonen $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_3$ aus Tricarballylsäurechlorid und Benzol, VIIa für die hochschmelzende und VIIb für die tiefschmelzende Säure:



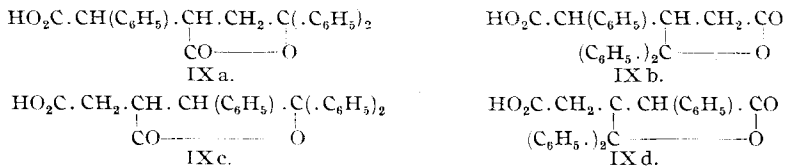
Es handelt sich bei diesen Säuren augenscheinlich um Zwischenstufen bei der Bildung der Ketolactone $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Wären sie präparativ bequemer zu beschaffen, so würde man sie durch Kondensation ihrer Chloride mit Toluol mit den Ketolactonen verknüpfen und so die für sie vorgeschlagenen Konstitutionsformeln experimentell stützen können.

3) Bei der Kondensation von Tricarballylsäurechlorid mit *m*-Xylol konnten wir aus dem Reaktionsgemisch nur einen kristallisierten Stoff herausarbeiten, eine alkali-unlösliche Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_3$, die wir für das Ketolacton IVa ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$) halten. Es hat sich allerdings bisher noch nicht mit 2.4-Dinitro-phenyl-hydrasin in Reaktion bringen lassen.

Im Anschluß an die eben besprochenen haben wir schließlich noch einige orientierende Versuche mit α -Phenyl-tricarballylsäure angesetzt. Wir haben sie durch Verseifung ihres Triäthylesters (VIII) gewonnen, der durch Anlagerung von Phenylessigester an Maleinsäureester leicht zugänglich ist:



Sie ist bereits von Stobbe und Fischer⁵⁾ und von Hecht⁶⁾ umständlicher dargestellt worden. Ihr Chlorid liefert in Benzol gelöst bei der Einwirkung von AlCl_3 eine Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$, die kein 2.4-Dinitro-phenyl-hydrason gibt, also wohl als Lactonsäure anzusprechen ist. Für ihre Konstitution lassen sich aus der Formel der α -Phenyltricarballylsäure vier verschiedene Möglichkeiten ableiten:



Welche von diesen in unserer Säure verkörpert ist, können wir noch nicht sagen. Über weitere Versuche mit ihr und über Versuche zum Ringschluß innerhalb des α -Phenyl-tricarballylsäure-moleküls wollen wir so bald als möglich berichten.

⁴⁾ Es ist später als ein Gemisch von 2.6- und 2.7-Dimethyl-anthracen erkannt worden. Näheres darüber siehe H. Beyer, B. **70**, 1482 [1937].

⁵⁾ A. **315**, 231 [1901].

⁶⁾ Monatsh. Chem. **24**, 370 [1903].

Beschreibung der Versuche.

Tricarballylsäure.

17.4 g Aconitsäure (0.1 Mol) werden in etwa 200 ccm Wasser gelöst und mit Pd-Tierkohle-Katalysator hydriert. Voraussetzung für einen glatten Verlauf der Hydrierung ist Reinheit des Ausgangsmaterials, das vollkommen farblos sein muß. Das Filtrat vom Katalysator wird bis zu beginnender Krystallisation der Tricarballylsäure eingedampft. Diese schmilzt nach dem Trocknen bei 155—157° und wird ohne weitere Reinigung nach den Angaben von Emery⁷⁾ in das Chorid übergeführt.

I. Tricarballylsäurechlorid und Benzol.

23.1 g Tricarballylsäurechlorid (0.1 Mol) werden in 360 ccm Benzol gelöst und innerhalb von 1½ Stdn. unter gutem Rühren mit 56 g AlCl₃ versetzt. Das Gemisch färbt sich langsam dunkelgrün, erwärmt sich und entwickelt Chlorwasserstoff, während sich eine halb feste Masse am Kolbenboden abscheidet. Nach Zugabe von weiteren 150 ccm Benzol wird es bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen, dann mit 1200 ccm Wasser + 75 ccm rauchender Salzsäure zerlegt. Die wäßrige Schicht wird nach dem Abheben des Benzols noch 3-mal mit je 150 ccm Äther durchgeschüttelt. Benzol- und Ätherauszüge werden vereinigt und wiederholt mit 2-n. Sodalösung gewaschen (C). Dabei bildet sich zwischen dieser und der Benzol-Äther-Schicht (A) eine dunkelbraune, ölige Zwischenschicht (B). A hinterläßt beim Eindampfen das rohe α -Phenacyl- γ , γ -diphenyl- γ -butyrolacton als dunkelbraunes Öl, das beim Aufkochen mit Methanol 23 g des krystallisierten Stoffes liefert. B scheidet beim Verrühren mit Salzsäure ein braunes Harz ab, das bei längerem Erwärmen mit Methanol ebenfalls krystallin wird (β -Phenacyl- γ , γ -diphenyl- γ -butyrolacton, etwa 3 g). C bleibt beim Ansäuern klar und wird daraufhin vernachlässigt.

α -Phenacyl- γ , γ -diphenyl- γ -butyrolacton (IVa).

Der Stoff krystallisiert aus Methanol in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 137—138°. Er löst sich in wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung erst bei längerem Kochen und wird durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt.

27.9 mg Sbst.: 82.5 mg CO₂, 14.7 mg H₂O.

C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.86, H 5.66. Gef. C 80.65, H 5.89.

Oxim: Aus 0.9 g des Lactons, die in der gerade zureichenden Menge Methanol gelöst waren, durch 3-stdg. Kochen mit 0.3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.4 g Na-acetat. Es krystallisiert beim Erkalten der Lösung in farblosen Kryställchen aus und schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 203—205°.

30.2 mg Sbst.: 1.05 ccm N (22°, 742 mm).

C₂₄H₂₁O₃N. Ber. N 3.77. Gef. N 3.93.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Eisessig orangegelbe Krystalle vom Schmp. 219—221°.

24.8 mg Sbst.: 2.25 ccm N (20°, 753 mm).

C₃₀H₂₄O₆N₄. Ber. N 10.45. Gef. N 10.47.

⁷⁾ B. **22**, 2920 [1889].

Monobromderivat⁸⁾: Eine heiß gesättigte Lösung von 1.8 g Lacton in Eisessig wurde 2 Stdn. mit 1.25 g Brom auf 100—110° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs, das noch unverbrauchtes Brom enthielt, entwich reichlich HBr. Der Rückstand vom Abdampfen des Eisessigs krystallisierte beim Zerreiben mit Methanol und schmolz nach mehrfachem Umlösen daraus bei 141—142°.

26.4 mg Sbst.: 64.2 mg CO₂, 10 mg H₂O. -- 40.0 mg Sbst.: 17.8 mg Ag Br.

C₂₄H₁₀O₃Br. Ber. C 66.21, H 4.37, Br 18.39. Gef. C 66.32, H 4.24, Br 18.94.

4-[ω-Diphenyl-ω-oxy-äthyl]-6-phenyl-3-oxo-2.3.4.5-tetrahydro-pyridazin (V): 0.9 g Lacton wurden mit 18 ccm Methanol und 1 ccm Hydrazinhydrat 12 Stdn. gekocht, das beim Erkalten ausfallende Kondensationsprodukt, das sich weder in Säuren noch in Alkalien löste, mehrfach aus Methanol umkrystallisiert und so in farblosen Nadelchen vom Schmp. 195—196° erhalten. Ausb. etwa 0.8 g.

27.6 mg Sbst.: 78.7 mg CO₂, 15.0 mg H₂O. -- 24.3 mg Sbst.: 1.6 ccm N (21°, 749 mm).

C₂₄H₂₂O₂N₂. Ber. C 77.84, H 5.95, N 7.57. Gef. C 77.77, H 6.08, N 7.53.

β-Phenacyl-γ,γ-diphenyl-γ-butyrolacton (IVb).

Es bildet nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol farblose, bei 108—110° schmelzende Nadelchen und scheint beim Kochen mit alkoholisch-wässrigem Kaliumcarbonat schwerer aufgespalten zu werden als das Isomere.

25.4 mg Sbst.: 74.9 mg CO₂, 13.3 mg H₂O.

C₂₃H₂₀O₃. Ber. C 80.86, H 5.66. Gef. C 80.41, H 5.86.

Das 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon ist orangegelb und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 159—161°.

30.2 mg Sbst.: 2.7 ccm N (20°, 757 mm).

C₃₀H₂₄O₆N₄. Ber. N 10.45. Gef. N 10.37.

II. Tricarballylsäurechlorid und Toluol.

Alle vier Ansätze wurden mit je 23.1 g Chlorid, 350 ccm Toluol und 56 g AlCl₃ in gleicher Weise durchgeführt wie die Ansätze mit Benzol. Ebenso wie dort bildeten sich in allen Fällen beim Waschen der Toluol-Äther-Lösung mit 2-n. Sodalösung drei Schichten aus, von denen nur A und B Reaktionsprodukte enthielten.

A wurde durch Erhitzen und Durchleiten von Wasserdampf von Äther und Toluol befreit. Dabei blieb ein bräunliches Öl zurück, das einige Zeit mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Methanol gekocht wurde. Bei den Ansätzen a), b) und d) wurde es dadurch krystallin; Ausbeute an krystallisiertem Stoff (α-Tolacyl-γ,γ-ditoluyl-γ-butyrolacton, IVa) nach Aufarbeiten der Mutterlaugen 11—12 g. Bei Ansatz c) trat an seiner Stelle eine kleine Menge (1.9 g) Dimethyl-anthracen auf.

B wurde mit Salzsäure ausgefällt, danach ebenfalls einer Dampfdestillation unterworfen. Die Ansätze a) und d) gaben dabei ein braunes, glasig erstarrendes Harz (etwa 16 g), das in Äther gelöst und mehrere Stunden mit Tierkohle gekocht wurde. Danach fiel nach Zusatz von Petroläther aus der Lösung allmählich ein weißer Niederschlag (1.6 g) aus, in der Hauptsache Ditolacyl-essigsäure (VI). Bei den Ansätzen b) und c) krystallisierte das Harz schon, als es mit Äther übergossen sich selbst überlassen wurde; Ausbeute an roher Lactonsäure VIIa bzw. VIIb in beiden Fällen beinahe gleich (7 g bzw. 6.5 g).

⁸⁾ Vermutlich $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2$.



α -Tolacyl- γ . γ -ditoluyll- γ -butyrolacton (IVa).

Der Stoff krystallisiert aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 133—134°. Er löst sich in der Wärme allmählich in wäßrig-alkoholischer Kalilauge.

28.2 mg Sbst. (Ansatz a): 84.05 mg CO₂, 16.5 mg H₂O. — 27.8 mg Sbst. (Ansatz b): 83.1 mg CO₂, 16.1 mg H₂O.

C₂₇H₂₆O₃. Ber. C 81.41, H 6.53. Gef. C 81.29, 81.53, H 6.55, 6.48.

2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon: Aus Eisessig gelbe Nadelchen vom Schmp. 187—189°.

25.4 mg Sbst.: 2.15 ccm N (23°, 755 mm).

C₃₃H₃₀O₆N₄. Ber. N 9.69. Gef. N 9.70.

4-[ω -Ditoluyll- ω -oxy-äthyl]-6-toluyll-3-oxo-2.3.4.5-tetrahydro-pyridazin (V): Aus 0.4 g des Lactons in 10 ccm Alkohol und 1 g Hydrazinhydrat durch zweitägiges Kochen, während dessen der Stoff z. Tl. schon in farblosen Nadelchen ausfiel. Sie schmolzen nach dem Auswaschen mit Alkohol bei 201—202°.

24.4 mg Sbst.: 1.45 ccm N (20°, 751 mm).

C₂₇H₂₆O₂N₂. Ber. N 6.80. Gef. N 6.84.

Dimethyl-anthracen.

Es bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig ein aus farblosen Blättchen bestehendes Pulver, das von 220° ab zusammenschmolz.

28.6 mg Sbst.: 97.8 mg CO₂, 16.2 mg H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.79. Gef. C 93.26, H 6.34.

Das Rohprodukt reagierte mit 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin. Das orangefarbene Kondensationsprodukt schmolz nach dem Umlösen aus Eisessig bei 165—167°. Sein N-Gehalt deutete auf das Dinitrophenylhydrazon eines Ketolactons C₂₇H₂₆O₃ (β -Tolacyl- γ . γ '-ditoluyll- γ -butyrolacton?).

33.2 mg Sbst.: 2.85 ccm N (20°, 747 mm).

C₃₃H₃₀O₆N₄. Ber. N 9.64. Gef. N 9.76.

Ditolacyl-essigsäure (VI).

Wir haben diese Säure noch nicht völlig rein erhalten. Sie schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 163—166° und löste sich glatt in verd. Sodalauge, lieferte aber bei der Analyse einen um etwa 3% zu hohen C-Wert. Ihr sehr schwer lösliches Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazon bildete nach dem Auskochen mit Chloroform ein orangerotes Pulver vom Schmp. 208—210°.

20.7 mg Sbst.: 42.5 mg CO₂, 7.3 mg H₂O. — 12.1 mg Sbst.: 1.7 ccm N (18°, 749 mm).

C₃₂H₂₈O₁₀N₈. Ber. C 56.14, H 4.09, N 16.37. Gef. C 56.00, H 3.95, N 16.24.

 γ . γ -Ditoluyll- γ -butyrolacton- α -essigsäure (VIIa).

Farblose Nadelchen (aus Eisessig) vom Schmp. 190—192°, die sich beim Anwärmen in verd. Alkalilauge lösen.

31.5 mg Sbst.: 85.6 mg CO₂, 16.8 mg H₂O.

C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 74.07, H 6.17. Gef. C 74.11, H 5.97.

 γ . γ -Ditoluyll- γ -butyrolacton- β -essigsäure (VIIb).

Farblose Nadeln vom Schmp. 116—117° (aus Ligroin), die sich schon in der Kälte glatt in verd. Alkalilauge lösen.

26.1 mg Sbst.: 70.6 mg CO₂, 14.7 mg H₂O.

C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 74.07, H 6.17. Gef. C 73.85, H 6.30.

III. Tricarballylsäurechlorid und *m*-Xylol.

23.1 g des Säurechlorids und 36 g *m*-Xylol in 220 ccm Schwefelkohlenstoff reagieren beim Eintragen von 56 g AlCl_3 unter Rotfärbung und lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung. Nach 24 Stdn. wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand mit verd. Salzsäure zersetzt und das dabei ausfallende hellbraune Harz nach dem Abblasen des Xylols in Äther gelöst. Beim Ausschütteln mit Sodalösung treten nur zwei Flüssigkeitsschichten auf. Aus der wäßrig-alkalischen fällt beim Ansäuern eine kleine Menge ölicher Substanz aus, aus der sich kein gut definierter Stoff abscheiden läßt. Der Ätherrückstand (15 g) beginnt bereits beim Erkalten zu kristallisieren. Er wird durch Ausziehen mit warmem Methanol von Schmierer befreit und schmilzt nach 2-maligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 174—176°. Seine Zusammensetzung entspricht der eines Xylacyl-dixylyl-butyrilactons $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_3$.

31.2 mg Sbst.: 93.5 mg CO_2 , 20.3 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_3$. Ber. C 81.82, H 7.27. Gef. C 81.83, H 7.28.

Der Stoff löst sich bei längerem Kochen in verdünnt-alkoholischer Kalilauge und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt.

IV. α -Phenyl-tricarballylsäurechlorid und Benzol.

α -Phenyl-tricarballylsäure-triäthylester (VIII): Man löst 2.3 g Natrium in 50 ccm Alkohol, fügt dazu 17.2 g Maleinsäure-diäthylester und 16.5 g Phenyleisigsäure-äthylester und erhitzt 5—6 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit 2-n. Salzsäure und fällt dann durch Verdünnen mit Wasser das Anlagerungsprodukt als bräunliches Öl von angenehm zimtartigem Geruch, das wie üblich weiterbehandelt und schließlich im Vak. destilliert wird. Sdp.₁₂ 212°, wasserhell. Ausb. 20—25 g.

α -Phenyl-tricarballylsäure: Eine gesättigte Methanol-Lösung von 16.8 g des Esters (0.05 Mol) wird mit der gleichen Menge Ätzkali in 80 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Tag gekocht. Dann wird eingengt, mit 30 ccm konz. Salzsäure versetzt, zur Trockne gedampft und der Rückstand im Soxhlet mit Äther ausgezogen. Ausbeute an Rohsäure etwa 12 g. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton + Benzol schmilzt sie übereinstimmend mit Hechts Angaben in geschlossener Capillare bei 110—115°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt schließlich um 195°.

28.0 mg Sbst. (im Vak. bei 118° getrocknet): 58.6 mg CO_2 , 11.9 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 57.14, H 4.76. Gef. C 57.08, H 4.76.

Lacton-carbonsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$: 5 g der Säure (0.02 Mol) wurden durch Erwärmen mit der gleichen Gewichtsmenge Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt. Wir lösten es ohne weitere Reinigung in 50 ccm Benzol und kondensierten mit 13 g AlCl_3 . Beim Aufarbeiten fand sich in der Benzol-Äther-Schicht nach dem Ausschütteln mit Sodalösung nur 1 g eines nicht erstarrenden und nicht mit Dinitrophenyl-hydrazin reagierenden Öles. Aus dem Sodauszug fällte Salzsäure ein bräunliches Öl, das mit Äther aufgenommen wurde und nach dessen Verdampfen kristallisierte. Aus verd. Aceton setzte es sich in farblosen Nadeln vom Schmp. 230—233° ab; Ausb. 2.3 g.

29.4 mg Sbst. (im Vak. bei 118° getrocknet): 83.3 mg CO_2 , 14.2 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 77.42, H 5.38. Gef. C 77.27, H 5.40.