

## ALFRED SCHELLENBERGER

Untersuchungen zur Komplexchemie der Brenztraubensäure, V<sup>1)</sup>**Zur Konstitution der Parabrenztraubensäure**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 3. Juni 1960)

Die Konstitution der Parabrenztraubensäure, einer durch aldolartige Kondensation dreier Moleküle Brenztraubensäure entstehenden Verbindung, die bei der nichtfermentativen Decarboxylierung der Brenztraubensäure durch Metallionen ein wichtiges Zwischenglied darstellt, wird durch die Untersuchung ihres Additionsvermögens gegenüber Brom und Diazomethan sowie durch den Abbau ihres Trisilbersalzes mittels Broms zum  $\delta$ -Lacton der 2-Hydroxy-2-carboxypropyl-fumarsäure weitgehend sichergestellt. Daneben werden noch andere, aus dem ungesättigten  $\delta$ -Lacton durch Hydrierung bzw. Behandlung mit Diazomethan entstehende  $\delta$ - und  $\gamma$ -Lactone an Hand ihrer Infrarotspektren identifiziert und in ihrem Reaktionsverhalten beschrieben.

In den vorangegangenen Mitteilungen wurde mehrfach erwähnt, daß die Brenztraubensäure (BTS) unter dem Einfluß von Metallsalzen Kondensationsreaktionen eingeht. In Abhängigkeit von den verwendeten Metallionen entstehen dabei vor allem dimere ( $\text{Co}^{2\oplus}$ ,  $\text{Cu}^{2\oplus}$ ) und trimere ( $\text{Pb}^{2\oplus}$ ,  $\text{Al}^{3\oplus}$ ), daneben aber auch höhere ( $\text{Al}^{3\oplus}$ ) Kondensationsprodukte unbekannter Konstitution.

Bis heute läßt sich noch nicht mit Sicherheit sagen, auf welche Weise die Metallionen die Kondensationsvorgänge beeinflussen. Unsere ursprüngliche Vermutung<sup>2)</sup>, daß die erhöhte Kondensationsfreudigkeit als Folge einer Komplexbildung zwischen BTS-Molekül und Metallion erklärt werden kann, ließ sich durch Untersuchung der UV-Spektren von Metall-BTS-Lösungen nicht bestätigen<sup>3)</sup>. Wir werden in einer späteren Veröffentlichung auf diesen Fragenkomplex noch einmal zurückkommen.

Während die Konstitution des dimeren Kondensationsproduktes, der Meta-BTS, als  $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -valerolacton- $\gamma$ -carbonsäure bereits 1901 von L. WOLFF<sup>4)</sup> bewiesen wurde, ist die Struktur des trimeren Kondensationsproduktes, der Para-BTS, wegen der großen Schwierigkeiten, die eine Reindarstellung der Säure bisher verhindert haben, noch unsicher. Da die Para-BTS bei der Decarboxylierung wäßriger BTS-Lösungen durch Metall-, vor allem Al-Salze, ein Zwischenglied bildet<sup>1,5)</sup>, war eine endgültige Bestimmung der Struktur dieser relativ einfach gebauten Verbindung wünschenswert.

1) IV. Mittel.: A. SCHELLENBERGER und R. SELKE, J. prakt. Chem. [4] 8, 379 [1959].

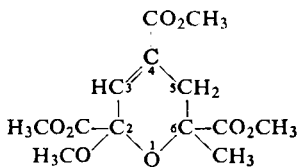
2) A. SCHELLENBERGER und K. WINTER, Chem. Ber. 92, 793 [1959]. Die in dieser Arbeit ausgesprochene Vermutung, daß die BTS in Gegenwart von Metallionen über eine halogenaktive Enolform zwei acide Funktionen betätigt, erscheint bei Beurteilung der UV-Spektren zweifelhaft, so daß die in der Arbeit aufgeführten Stabilitätskonstanten ihre Bedeutung verlieren.

3) J. SEIDLER, Diplomarb., Univ. Halle (Saale), 1960.

4) Liebigs Ann. Chem. 317, 1 [1901].

5) A. SCHELLENBERGER und E. PODANY, Chem. Ber. 91, 1781 [1958].

Der erste Schritt zur Lösung des Strukturproblems war die Isolierung des kristallisierten Methylesters der Para-BTS durch WALDMANN und Mitarbeiter<sup>6)</sup>. Von diesen stammt auch die Formulierung als Acetal, wobei die durch Wasseraustritt entstandene Doppelbindung in 3.4-Stellung angenommen wurde (nebenstehende Formel).



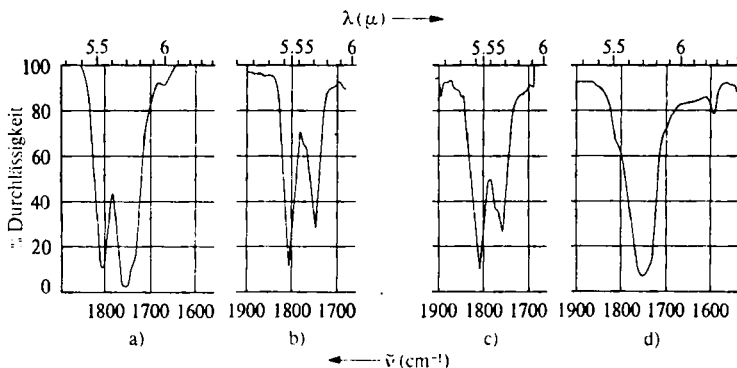
Für die Para-BTS selbst wählten sie auf Grund der Analyse einer unreinen Kristallfraktion die gesättigte, also nicht dehydratisierte Form. Später gelang uns jedoch auch bei der freien Säure der Nachweis einer Doppelbindung, da die Säure in wäßriger Lösung quantitativ 1 Mol. Brom addiert<sup>5)</sup>.

Die Para-BTS ist in wäßriger Lösung gegen Al-Salze ungewöhnlich empfindlich. Unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  bildet sich spontan in einer kürzlich beschriebenen Reaktion<sup>5)</sup> das  $\gamma$ -Lacton der  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -methyl- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure (Lacton I).

Die Konstitution dieser Verbindung ergab sich u. a. aus der Einwirkung von HJ/P, bei der sich  $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure bildete, und durch Abbau des Disilbersalzes mittels Broms zum Anhydrid der Acetylbernsteinsäure<sup>7)</sup>.

Die zunächst auf Grund der hohen Stabilität gewählte Formulierung als  $\gamma$ -Lacton konnte inzwischen mittels des Infrarotspektrums bestätigt werden.

Wie aus Abbild. 1 hervorgeht, zeigt das Spektrum des Dimethylesters im Carbonylbereich zwei Banden. Erfahrungsgemäß muß man die stärkere bei  $1755/\text{cm}$  ( $1748/\text{cm}$ )<sup>8)</sup> den Carbonylen der Estergruppen zuordnen<sup>9)</sup>. Zum Beispiel liegt die Carbonyl-



Abbild. 1. Carbonylbanden von

- a) Lacton I (Dimethylester, 2-proz. in  $\text{CCl}_4$ ,  $d = 0.25$  mm); b) Lacton des  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -methoxy-glutaconsäure-methylesters (0.5-proz. in  $\text{CCl}_4$ ,  $d = 0.25$  mm); c)  $\alpha$ -Hydroxy-glutarsäure-lacton (1-proz. in  $\text{CCl}_4$ ,  $d = 0.25$  mm); d) Tetrahydrobrenzschleimsäure-methylester (2-proz. in  $\text{CCl}_4$ ,  $d = 0.25$  mm)

6) E. WALDMANN, V. PREY und F. JELINEK, Mh. Chem. 85, 873 [1954].

7) A. SCHELLENBERGER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 309, 16 [1957].

8) Alle aufgeführten Lactone wurden wegen ihrer Löslichkeitseigenschaften als Ester in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff bzw. Tetrahydrofuran aufgenommen. Die Frequenzen für die Carbonylbanden der entsprechenden Säuren (Nujol-Aufnahmen) sind jeweils in Klammern hinter den Esterwerten aufgeführt.

9) L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chem. Konstitution (Übersetzt von W. BRÜGEL), Verlag Dr. O. Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 149.

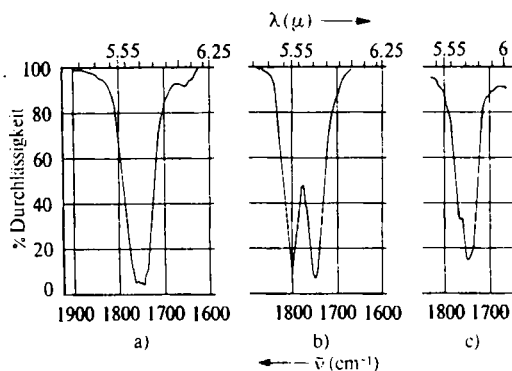
absorption beim gleichfalls aufgeführten Tetrahydrobrenzschleimsäure-methylester bei 1750/cm. Die schwächere Bande bei 1805/cm (1796/cm) entspricht dem Lacton-carbonyl. Dieser Frequenzbereich ist für  $\gamma$ -Lactone besonders dann charakteristisch, wenn in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung elektronegative Substituenten auftreten<sup>10)</sup>. Die in Abbild. 1 weiterhin aufgeführten IR-Spektren der  $\gamma$ -Lactone des  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -methoxy-glutaconsäure-methylesters und der  $\alpha$ -Hydroxy-glutarsäure lassen deutlich die gleiche Lage und Struktur der Carbonylbanden erkennen (1750/cm und 1760/cm bzw. 1805/cm und 1810/cm).

Zur weiteren Konstitutionsaufklärung der Para-BTS ließen wir Brom auf ihr Trisilbersalz einwirken. Dabei entstand in 30-proz. Ausbeute ein gut kristallisierter Stoff, der bei der Einwirkung von HJ/P wiederum  $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure lieferte, aber 1 Mol. H<sub>2</sub> weniger als das Lacton I enthielt. Die Titration ergab das Vorliegen einer zweibasigen Säure, so daß der Schluß berechtigt war, daß wir es abermals mit einem sehr stabilen, diesmal ungesättigten Lacton (II) zu tun hatten.

Interessant ist das Verhalten der beiden Lactone beim Erhitzen im Vakuum. Während Lacton I hierbei unter Bildung des Anhydrids destilliert, lagert sich das ungesättigte Lacton II unter Decarboxylierung in das Anhydrid der Acetonylbernsteinsäure um.

Bei der leicht erfolgenden katalytischen Hydrierung des Lactons II entsteht zunächst ein gesättigtes Lacton III, welches etwa 7° höher schmilzt als das strukturisomere Lacton I. Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure geht III in I über.

Ein Vergleich der IR-Spektren ergab, daß Lacton III das  $\delta$ -Lacton der  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -methyl- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure darstellt, welches sich bei der Behandlung mit Salzsäure in das stabilere  $\gamma$ -Lacton umlagert (s. Abbild. 2). Für das ungesättigte Lacton II ergibt sich aus dieser Umlagerung ebenfalls  $\delta$ -Struktur, was sich im IR-Spektrum bestätigt.



Abbild. 2. Carbonylbanden von

- a)  $\delta$ -Lacton III vor der Behandlung mit HCl (2-proz. in CCl<sub>4</sub>,  $d = 0,25$  mm); b)  $\delta$ -Lacton III nach der Behandlung mit HCl ( $\gamma$ -Lacton I) (2-proz. in Tetrahydrofuran,  $d = 0,25$  mm); c)  $\delta$ -Lacton II (Dimethylester, 0,5-proz. in CCl<sub>4</sub>,  $d = 0,25$  mm)

Typisch für die Spektren der  $\delta$ -Lactone ist das Auftreten von nur einer Carbonylbande bei 1750/cm. Offenbar fallen die Absorptionsbereiche von Säure- und Lactoncarbonylen

<sup>10)</sup> W. BRÜGEL, G. STENGEL, F. REICHMACHER und M. SINTER, Angew. Chem. **68**, 441 [1956].

zusammen. Der gefundene Absorptionsbereich ist charakteristisch für  $\delta$ -Lactone. So fand R. GRIOT<sup>11)</sup> bei der Untersuchung des  $\delta$ -Lactons der  $\alpha$ -Hydroxy-adipinsäure ebenfalls nur eine einzige starke Bande bei etwa 1740/cm.

Bemerkenswert ist, daß das nach der Hydrierung von Lacton II in Tetrahydrofuran erhältliche Spektrum von Lacton III hinsichtlich der Lage der Carbonylbande ( $\sim 1750$ /cm) kaum Veränderungen erkennen läßt.

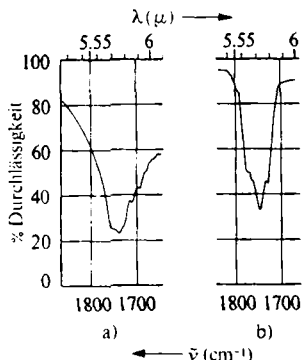


Abbildung 3. Carbonylbanden von  
a) Lacton IV (Nujol);  
b) Lacton V (Dimethylester,  
0,5-proz. in  $\text{CCl}_4$ ,  $d = 0,25$  mm)

Dies bedeutet, daß die Doppelbindung in Lacton II auf die Lage der Lactoncarbonylaborption offenbar ohne Einfluß ist. Dies gilt im gleichen Maße auch für die noch zu besprechenden Spektren von Lacton IV und V (1750/cm). Lacton II ist im Gegensatz zu Lacton III gegen Säuren beständig. Auch besitzt die Doppelbindung nicht mehr die ursprünglich bei der Para-BTS beobachtete Additionsfähigkeit gegenüber Brom. Jedoch scheidet sich beim Versetzen mit ätherischer Diazomethanlösung der entsprechende Pyrazolinester (Lacton IV) als gut kristallisierter Niederschlag ab. Beim Erhitzen spaltet dieser leicht Stickstoff ab, und nach anschließender Verseifung erhält man in sehr guter Ausbeute das Cyclopropanderivat des Lactons II (Lacton V). Die Lactone IV und V besitzen auf Grund ihrer IR-Spektren ebenfalls  $\delta$ -Lacton-Struktur (Abbildung 3).

Ebenso wie das ungesättigte Lacton II erfährt auch das entsprechende Cyclopropanderivat (Lacton V) bei Gegenwart von Säuren keine Umlagerung in das entsprechende  $\gamma$ -Lacton.

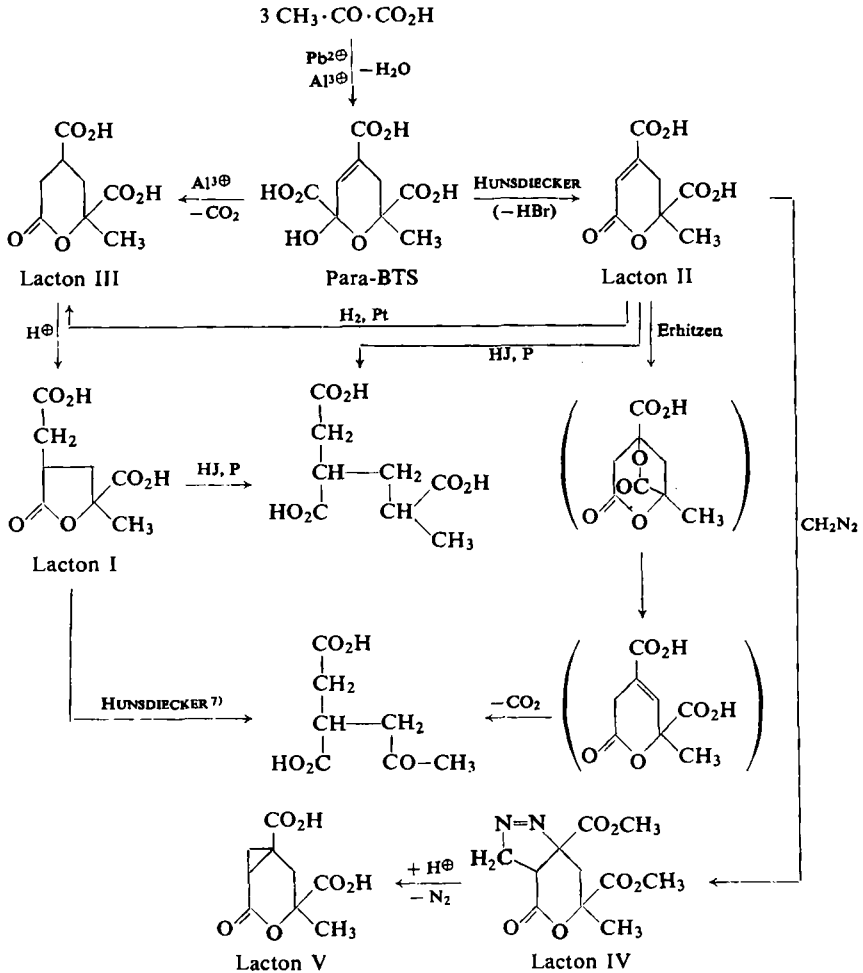
Es ist i. Vak. unzersetzt destillierbar, erleidet also weder Anhydridbildung wie Lacton I noch Decarboxylierung wie Lacton II.

Über die Lage der Doppelbindung in Lacton II könnte ein Befund von KORTE und Mitarbb.<sup>12)</sup> einen Hinweis geben, wonach eine Doppelbindung die Infrarotabsorption von  $\delta$ -Lactonen nur dann beeinflusst, wenn sie in  $\alpha,\beta$ - oder  $\gamma,\delta$ -Stellung zur Lactongruppe steht. Dagegen ist die  $\beta,\gamma$ -Stellung ohne Einfluß auf die Absorption. Nun zeigt sich in der Tat, daß alle vier  $\delta$ -Lactone, das ungesättigte Lacton II, das gesättigte Lacton III, der Pyrazolinester IV und das Cyclopropanderivat V in ihrer Infrarotabsorption identisch sind. Die Übertragbarkeit der KORTESchen Ergebnisse erscheint aber fraglich, da unsere Lactone in  $\beta$ -Stellung carboxylsubstituiert sind, und die Befunde KORTES an  $\beta$ - bzw.  $\delta$ -methylsubstituierten  $\delta$ -Lactonen erhoben worden sind. Auch das mangelnde Bromadditionsvermögen, sowie die Fähigkeit zur Bildung von Pyrazolinderivaten durch Anlagerung von Diazomethan sprechen mehr für das Vorliegen eines Fumarsäurederivates ( $\delta$ -Lacton der 2-Hydroxy-2-carboxy-propyl-fumarsäure. Die *trans*-Stellung der beiden Carboxylgruppen geht aus dem Kalottenmodell hervor!). Glutaconsäure dagegen liefert bei der Einwirkung von Diazomethan nur den Dimethylester, während die Doppelbindung gegen Diazomethan resistent ist.

<sup>11)</sup> Helv. chim. Acta 41, 2236 [1958].

<sup>12)</sup> F. KORTE, K. H. BÜCHEL und K. GÖRING, Angew. Chem. 71, 523 [1959].

Das folgende Schema faßt die beschriebenen Reaktionen noch einmal zusammen.



Welche Folgerungen ergeben sich aus diesen Versuchen für die Konstitution der Para-BTS?

Nimmt man an, daß sich die Doppelbindung wie bei Lacton II in 3.4-Stellung befindet, so erklärt sich das verschiedene Additionsvermögen gegenüber Brom zwangsläufig. Para-BTS als Derivat der Glutaconsäure addiert Brom, Lacton II als Fumarsäureabkömmling nicht. Dagegen würde sich bei Lage der Doppelbindung in 4.5-Stellung der Einfluß der Decarboxylierung auf die Bromadditionsfähigkeit nicht erklären lassen.

Auch das unterschiedliche Verhalten beider Verbindungen gegenüber der Einwirkung von Diazomethan steht mit der Annahme der Doppelbindung in 3.4-Stellung in Einklang. Der Para-BTS-Ester, der, unabhängig von der Lage der Doppelbindung,

stets als Glutaconsäurederivat aufzufassen ist, verhält sich völlig resistent. Wiederum wäre aber bei 4.5-Stellung der Doppelbindung der aktivierende Einfluß der Decarboxylierung auf die Diazomethan-Addition unverständlich. Es erscheint daher gerechtfertigt, die Doppelbindung wie beim Lacton II in 3.4-Stellung anzunehmen.

Die beim Erhitzen von Lacton II unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung eintretende Umlagerung in Acetonylbernsteinsäureanhydrid läßt sich nur über eine vorangehende Verlagerung der Doppelbindung in 4.5-Stellung — vielleicht über das im Reaktionsschema angenommene Dilacton — deuten. Die anschließende  $\text{CO}_2$ -Abspaltung erfolgt dann nach dem gleichen Schema, das wir bereits für den Übergang der Para-BTS in das Lacton I und für den Abbau der Meta-BTS zur Brenzweinsäure diskutiert haben<sup>5)</sup>.

Zum Schluß sei noch ein grober Vergleich der relativen Stabilitäten der in dieser Arbeit aufgeführten Lactone erwähnt. Zu diesem Zweck wurden äquivalente Mengen ( $\frac{1}{4000}$  Mol) nach Neutralisation der freien Carboxylgruppen mit je 1 ccm  $n/10$  NaOH ( $\frac{1}{10000}$  Mol) in Gegenwart von Phenolphthalein übertitriert. Bis zur vollständigen Entfärbung der Lösungen wurden folgende Zeiten bei Raumtemperatur gemessen: Lacton I: etwa 16 Stdn., Lacton II: etwa 37 Stdn., Lacton V: etwa 75 Stdn.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK, möchte ich auch an dieser Stelle für das stete wohlwollende Interesse danken, das er meinen Arbeiten entgegengebracht hat. Ferner danke ich Herrn GÜNTHER OEHME für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. $\delta$ -Lacton der 2-Hydroxy-2-carboxy-propyl-fumarsäure (Lacton II)

a) *Trisilbersalz der Para-BTS*: Die aus 100 g parabrenztraubensaurem Blei nach einer früher angegebenen Vorschrift<sup>5)</sup> erhaltene Lösung der Para-BTS wurde i. Vak. bei 35° Badtemperatur auf 150 ccm eingengt und unter Kühlung mit 40-proz. Natronlauge gegen Phenolphthalein fast neutralisiert. Durch Zugabe von 40 g Silbernitrat, gelöst in 100 ccm Wasser, erhält man das Trisilbersalz, das abgesaugt und durch mehrtägiges Aufbewahren i. Vak. zuerst über  $\text{CaCl}_2$ , zuletzt über  $\text{P}_2\text{O}_5$  von letzten Feuchtigkeitsspuren befreit wurde. Die Ausfällung des Silbersalzes und die anschließenden Trocknungsoperationen müssen bei Rotlicht durchgeführt werden, da Tageslicht das Salz innerhalb weniger Minuten zersetzt. Ausb. etwa 75% d. Th.

b) *Abbau des Trisilbersalzes mittels Broms*: 300 g gut pulverisiertes Silbersalz wurden unter Feuchtigkeitsschluss in 1 l Eisessig suspendiert. Dazu wurden unter Kühlung langsam 30 ccm Brom (ber. 27.21 ccm) gegeben. Der Endpunkt der Reaktion ließ sich am Ausflocken des gebildeten  $\text{AgBr}$  deutlich erkennen. (Anschließendes Zufügen von konz. Salzsäure zur vollständigen Freisetzung des gebildeten Lactons erhöhte die Ausbeute nicht.) Das gebildete Silberbromid wurde abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen und die Lösung i. Vak. eingengt. Es hinterließ ein dunkelgelber Sirup, der nach kurzer Zeit fast vollständig kristallisierte. Durch Anrühren mit wenig konz. Salzsäure und Absaugen des dünnen Kristallbreis über eine Fritte erhielt man 32 g eines weißen Rohproduktes (30.5% d. Th.). Durch Lösen in wenig Wasser und Zugabe der doppelten Menge Salzsäure ließ sich das gut kristallisierte Lacton II erhalten. Schmp. 192—194°.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$  (200.1) Ber. C 48.01 H 4.03

Gef. C 47.93 H 4.07 Mol.-Gew.\*) 203.7 Äquiv.-Gew.\*\*\*) 100.5

\*) ebullioskop. in Dioxan \*\*)  $n/10$  NaOH

c) *Reduktion des Lactons II mit Jodwasserstoff*: 5 g II wurden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure ( $d = 2$ ) und 1.5 g rotem Phosphor 5 Stdn. gekocht. Nach Abdestillieren der Jodwasserstoffsäure i. Vak. hinterblieb ein dunkelbrauner krist. Rückstand. Durch mehrmaliges Versetzen mit konz. Salzsäure und Abdestillieren i. Vak. wurde die anhaftende Jodwasserstoffsäure weitgehend abgetrennt. Ausb. 3.1 g, entspr. 61% d. Th. Durch Versetzen einer konz. wäßrigen Lösung mit konz. Salzsäure erhielt man reine  $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure, Schmp. 156–162°.

$C_8H_{12}O_6$  (204.2) Ber. C 47.06 H 5.92

Gef. C 47.16 H 5.99 Äquiv.-Gew. 68.0 (mit  $n/_{10}$  NaOH)

Die Substanz ist nach Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt identisch mit der von uns früher<sup>5)</sup> charakterisierten Verbindung.

d) *Decarboxylierung von Lacton II*: Die Destillation von Lacton II bei 2 Torr lieferte ein bei 200° übergelbes dunkelgelbes Öl, das bald in der Vorlage erstarrte und sich nach Schmelz-, Misch-Schmelzpunkt und Analyse als Acetonylbernsteinsäure-anhydrid erwies. Ausb. etwa 65% d. Th.

e) *Dimethylester von Lacton II*: 13 g rohes Lacton II wurden, in 40 ccm absol. Methanol gelöst, mit 7 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. gekocht. Anschließend wurden 100 ccm Wasser zugegeben, die Lösung ausgeäthert und der äther. Extrakt nach Behandlung mit Natriumcarbonatlösung über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers blieb ein hellgelbes Öl zurück, das rasch kristallin erstarrte. Durch Lösen in Äther und vorsichtiges Versetzen mit Ligroin konnte der Ester umkristallisiert werden. Schmp. 73–78°. Ausb. 68% d. Th.

$C_{10}H_{12}O_6$  (228.2) Ber. C 52.63 H 5.30  $OCH_3$  27.17 Gef. C 52.80 H 5.48  $OCH_3$  27.86

## 2. $\delta$ -Lacton der $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -methyl- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure (Lacton III)

a) *Hydrierung von Lacton II*: 1 g reines II, in 50 ccm absol. Methanol gelöst, nahm nach Zugabe von 70 mg  $PtO_2$  bei Normaldruck die berechnete Wasserstoff-Menge innerhalb von 30 Min. auf. Nach Abdestillieren des Methanols i. Vak. erhielt man ein farbloses kristallines Pulver, Schmp. 156–171° (unscharf). Misch-Schmp. mit reinem  $\gamma$ -Lacton (158–164°) 135–164°.

$C_8H_{10}O_6$  (202.2) Ber. C 47.53 H 4.99 Gef. C 47.45 H 4.85

b) *Umlagerung zum  $\gamma$ -Lacton der  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -methyl- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure (Lacton I)*: Lacton III wurde 1 Stde. mit konz. Salzsäure gekocht. Nach Eindampfen der Lösung i. Vak. und Trocknen des Rückstandes über KOH ließ sich das  $\gamma$ -Lacton in farblosen Kristallen isolieren. Schmp. 154–162°.

3. *Lacton der 3-Carbomethoxy-3-[2-hydroxy-2-carbomethoxy-propyl]-pyrazolin-carbonsäure-(4) (Lacton IV)*: Die Suspension von 10 g rohem Lacton II in 100 ccm Äther wurde mit äther. Diazomethan bis zur bleibenden Gelbfärbung behandelt. Bereits während der Zugabe schied sich das Pyrazolinderivat kristallin ab. Die Ausbeute an Rohprodukt war nahezu quantitativ. Nach Lösen in wenig Essigester und Zugabe von viel Äther erhielt man den Pyrazolinester in gut ausgebildeten farblosen Prismen. Schmp. 129–131°.

$C_{11}H_{14}N_2O_6$  (270.2) Ber. C 48.89 H 5.22 N 10.37

Gef. C 49.06 H 5.11 N 10.55 Mol.-Gew.\*) 274

\*) ebullioskop. in Dioxan

## 4. $\delta$ -Lacton der $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ - $\beta'$ -methylen- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure (Lacton V)

a) *Dimethylester des Lactons V*: 20 g des Pyrazolinderivats wurden geschmolzen und zunächst bei 16 Torr solange erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt bei 2 Torr als hellgelbes Öl (Sdp.<sub>2</sub> 162–172°) abdestilliert.

Das Destillat erstarrte nach kurzer Zeit vollständig. Schmp. nach Umkristallisieren aus tiefgekühltem Äther 58—61°. Ausb. 72% d. Th.

$C_{11}H_{14}O_6$  (230.2) Ber. C 54.54 H 5.83 Gef. C 54.61 H 6.13

b) *Verseifung zum  $\delta$ -Lacton V*: 2 g des unter a) beschriebenen Produktes wurden 1 Stde. mit 5 n HCl zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen der Lösung i. Vak. bis fast zur Trockne und Umkristallisieren aus 5 n HCl erhielt man farblose Drusen, Schmp. 207—212°. Ausb. 88% d. Th.

$C_9H_{10}O_6$  (214.2) Ber. C 50.47 H 4.71 Gef. C 50.21 H 4.67 Mol.-Gew.\*) 214

\*) ebullioskop. in Dioxan

5. *Methylester des  $\gamma$ -Lactons der  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -methoxy-glutaconsäure*: Eine ätherische Lösung von *Meta-BTS* wurde unter Kühlung solange mit äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt, bis die Gelbfärbung bestehen blieb. Das nach Abdampfen des Äthers zurückgebliebene hellgelbe Öl wurde anschließend i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>2</sub> 123—129.5°. Das hellgelbe Destillat erstarrte nach kurzem Stehenlassen, Schmp. (nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther) 38—41°. Ausb. 86% d. Th.

$C_8H_{10}O_5$  (186.1) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.48 H 5.50

6. *Das  $\alpha$ -Hydroxy-glutarsäure-lacton* wurde nach C. K. INGOLD<sup>13)</sup> durch fraktionierte Destillation des  $\alpha$ -Acetoxy-glutarsäureesters und anschließendes Verseifen mit konz. Salzsäure erhalten. Die entstehende, sehr hygroskopische Kristallmasse wurde in äther. Lösung mittels Diazomethans in den *Methylester* übergeführt. Schmp. 39—40.5°.

Die Spektren wurden mit dem Ultrarotspektralphotometer (UR 10) der Fa. VEB Carl Zeiss (Jena) aufgenommen.

<sup>13)</sup> J. chem. Soc. [London] **119**, 966 [1921].

## PETER KLINKE\*) und HEINZ GIBIAN

### Über Chalkone

Aus dem Hauptlaboratorium der Schering AG, Berlin-West

(Eingegangen am 9. Juni 1960)

Die Synthese einiger neuer Hydroxy-, Nitro- und Dinitro-dihydroxy-chalkone neben bereits bekannten Verbindungen wird beschrieben. Die Polyhydroxy-chalkone können chromatographiert werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen wurde es erforderlich, einige Chalkone zu synthetisieren. Um ihre Eigenschaften besser studieren zu können, wurde eine größere Anzahl substituierter Derivate dargestellt. Ein Teil dieser Stoffe ist schon beschrieben;

\*) jetzige Adresse: Frankfurt/Main, Kesslerstr. 5.